

Die prothetische Schafttechnologie der unteren Extremitäten: Ein Beitrag zur systematischen Entwicklung neuartiger Polymersysteme

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Susann Kiele, geb. Hesse

aus Nordhausen

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

15.12.2017

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Heinz Palkowski

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann

Mitberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Mitarbeiterin bei der Otto Bock HealthCare GmbH und als externe Doktorandin am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der Technischen Universität Clausthal.

Herrn **Prof. Dr.-Ing. Gerhard Ziegmann** danke ich ganz herzlich für seine jederzeit gewährte fachliche und menschliche Unterstützung. Ohne seine wertvollen akademischen Anregungen und Diskussionen wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Bei Herrn **Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber** möchte ich mich für die Übernahme des Koreferates bedanken.

Herrn **apl. Prof. Dr. rer. nat. Eike G. Hübner** sei für die Diskussionen der analytischen Ergebnisse sowie die Durchführung der GPC Messungen gedankt.

Dem **Bereich Materialien und Prozesstechnologien** der Otto Bock HealthCare GmbH danke ich für die Überlassung des Themas. Darüber hinaus möchte ich den Kollegen für die gute Zusammenarbeit bei der Durchführung von Messungen und den zahlreichen Projektbesprechungen danken.

Dem gesamten **Team des Instituts für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik** danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Materialcharakterisierungen.

Ich danke der Firma **Evonik Industries** für die Bereitstellung der neuartigen reaktiven Harzsysteme.

Meiner **Familie** danke ich aus ganzem Herzen – Ihre bedingungslose Unterstützung in jeglicher Hinsicht ist Motivation und Antrieb.

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, einen wissenschaftlichen und systematischen Ansatz für die Entwicklung eines neuartigen Schaftmaterials der prothetischen Versorgung von unteren Extremitäten zu liefern. Dadurch wird ein methodischer Beitrag zur Verbesserung der Amputiertenversorgung, sowohl für den Prothesenträger als auch den Orthopädietechniker, geleistet.

Eine durchgeführte Bedürfnisanalyse zeigt Schwächen der bisherigen Versorgungssysteme auf. Ein bislang wenig betrachteter Lösungsansatz ist die Verwendung von reversibel vernetzten Polymeren als Matrixmaterial. Die Überprüfung der Eignung solcher Systeme setzt die strukturierte Charakterisierung der bestehenden Standardsysteme voraus. Durch systematische Betrachtungen wird das Konzept eines thermisch verformbaren Vorformlings erstellt. Die Ermittlung der Material- und Verarbeitungseigenschaften an Reinharzprobekörpern der Neuentwicklungen sowie der Standardsysteme lassen eine umfassende Bewertung der betrachteten Systeme zu. Darüber hinaus werden die verwendeten Standardsysteme erstmals in diesem Umfang untersucht. Methodische Ansätze für Faserverbundprüfungen werden exemplarisch an einem Standardsystem durchgeführt.

Die untersuchten reversibel vernetzten Matrixmaterialien weisen insbesondere eine ungenügende thermische Verformbarkeit auf. Ein weiterer Entwicklungsbedarf kann identifiziert werden. Die Untersuchungen der Standardharzsysteme geben Aufschluss über Verarbeitungs- und Eigenschaftsbeziehungen und zeigen Ansätze für weitere Produktentwicklungen auf. Es können Einflüsse der Initiatorkonzentration und einer nachträglichen Temperung im untersuchten Bereich auf die Materialeigenschaften festgestellt werden.

Abstract

The aim of this study is to provide a scientific and systematic approach to the development of an innovative material for constructing the socket of lower limbs prosthesis. In this way, a methodical contribution is made to assist the treatment of amputees for the prosthesis wearer as well as the orthopedic technician.

A thorough needs assessment shows weaknesses in the current technology. An approach previously neglected is using reversibly cross-linked polymers as matrix material. Examination of the suitability of such systems requires a structured description of existing standard systems. Systematic considerations lead to the concept of a thermoformable preform. The determination of material and processing characteristics of pure resin samples of recent developments as well as the standard systems allow a profound assessment of the examined systems. In addition, the standard systems in use are examined in such depth for the first time. Methodical approaches to examining composite samples are conducted on a standard system.

The reversibly cross-linked matrix materials examined show particularly inadequate thermal deformability. Further development needs can be identified. Investigation of the standard resin systems give some indication of processing and property characteristics and show approaches for further product developments. Effects of initiator concentrations and subsequent tempering on material characteristics can be determined.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme	V
Symbolverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis	XVI
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	2
1.2 Vorgehensweise	5
2 Grundlagen zum Stand der Technik und Forschung	10
2.1 Polymere Matrixsysteme	10
2.1.1 Duomere	12
2.1.2 Thermoplaste	13
2.1.3 Polymere Halbzeuge	17
2.2 Fasern	17
2.2.1 Faserarten	18
2.2.2 Bindungsarten	20
2.2.3 Schichten	22
2.2.4 Faser Halbzeuge	22
2.3 Faser-Matrix-Halbzeuge	23
2.4 Prothesenschäfte	25
3 Konzept und Forschungsziel	35
3.1 Anforderungsanalyse	35
3.2 Design/Bauweise	42
4 Wissenschaftliche Vorgehensweise	51
4.1 Materialien	51

4.2	Methoden.....	56
4.2.1	Musterherstellung.....	57
4.2.2	Charakterisierungsmethoden und deren Bedeutung	69
5	Funktionsmuster.....	87
6	Produktorientierte Charakterisierungsmethodik der Materialeigenschaften	94
6.1	Charakterisierung der Reinharzproben.....	95
6.1.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	96
6.1.2	Schlagzähigkeit	100
6.1.3	Zugversuch.....	103
6.1.4	Dynamisch-mechanische Analyse	113
6.1.5	Brookfield-Viskosität.....	123
6.1.6	Rheologie	125
6.1.7	Farbe und Opazität	136
6.1.8	Zytotoxizität.....	149
6.2	Charakterisierung der Compositeproben.....	153
6.2.1	Faservolumengehalt	153
6.2.2	Schlagzähigkeit	155
6.2.3	Zugversuch.....	156
6.2.4	Dynamisch-mechanische Analyse	162
6.2.5	Interlaminare Scherfestigkeit	167
6.3	Bewertung der Materialcharakterisierung	168
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	173
7.1	Neuartige Polymersysteme.....	173
7.2	Bestehende Standardsysteme	174
8	Literaturverzeichnis	177

Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme

BPO	Dibenzoylperoxid
D	DACRON [®] -Filz
DMA	dynamisch-mechanische Analyse
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
Evonik	Evonik Industries
FEM	Finite-Elemente-Methode
G	Carbonfaser-Gewebe
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
ILS	interlaminare Scherfestigkeit
MTT	3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromid
P	Perlon [®] -Trikotschlauch
PA 12	Polyamid 12
PETG	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
S/W	schwarzer und weißer Hintergrund
UD	Carbonfaser-Gewebeband, unidirektional

Verzeichnis der Abkürzungen und Akronyme

UD	Unidirektional 0°
UD _⊥	Unidirektional 90°
VARI	Vacuum Assisted Resin Infusion
W	weißer Hintergrund

Symbolverzeichnis

$ \eta^* $	Betrag der komplexen Viskosität	[Pa·s]
A	Fläche	[mm ²]
a^*	Grün- oder Rotanteil	[-]
a_{cU}	Schlagzähigkeit Charpy, ungekerbt	[kJ/m ²]
b	Breite	[mm]
b^*	Blau- oder Gelbanteil	[-]
d	Dicke	[mm]
E	Elastizitätsmodul	[MPa]
$E_{ }$	Längs-Elastizitätsmodul	[MPa]
E_{\perp}	Quer-Elastizitätsmodul	[MPa]
E_A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
$E_{f }$	E-Modul der Faser in Längsrichtung	[MPa]
$E_{f\perp}$	E-Modul der Faser in Querrichtung	[MPa]
E_m	Elastizitätsmodul der Matrix	[MPa]
f	Frequenz	[1/s]
F	Kraft	[N]
F_{max}	maximale Kraft	[N]
G'	Speichermodul	[MPa]

Symbolverzeichnis

G''	Verlustmodul	[MPa]
h	Höhe	[mm]
l	Länge	[cm]
L^*	Helligkeit	[-]
L_{Stumpf}	Stumpflänge	[mm]
M	Drehmoment	[N·m]
m_c	Probenmasse	[g]
m_{Harz}	Masse Harz	[g]
m_t	Tiegelmasse	[g]
m_{t+f}	Tiegelmasse mit Fasern	[g]
n	Drehzahl	[1/min]
t	Zeit	[min]
T	Temperatur	[°C]
$\tan \delta$	Verlustfaktor	[-]
T_g	Glasübergangstemperatur	[°C]
t_v	Zeit bis zum Erreichen einer Viskosität v	[s]
U_{distal}	distaler Stumpfumfang	[mm]
U_{max}	maximaler Stumpfumfang	[mm]
U_{prox}	proximaler Stumpfumfang	[mm]
V_f	Faservolumenanteil	[%]
W	Arbeit	[J]
W_f	Fasermassenanteil	[%]
ΔE	Farbabstand	[-]

Symbolverzeichnis

ε	Dehnung	[%]
η	dynamische Viskosität	[mPa·s]
ν	Querkontraktion der Matrix	[-]
ρ_c	Probekörperdichte	[g/cm ³]
ρ_f	Faserdichte	[g/cm ³]
σ	Spannung	[MPa]
σ_M	Zugfestigkeit	[MPa]
τ	interlaminare Scherfestigkeit	[N/mm ²]
φ	Faservolumenanteil	[-]
ω	Kreisfrequenz	[rad/s]

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Aufbau einer transtibialen und einer transfemorale Prothese in Modularbauweise (1) Prothesenfuß (2) Adapter (3) Prothesenschaft (4) Schaumstoff-Überzüge (5) Kniegelenk, modifiziert nach: [4]	2
Abbildung 1.2: Übersicht der aufgestellten Hypothesen mit Darstellung der dazugehörigen Werkstoffe und Prozesse	6
Abbildung 1.3: Übersicht der zu untersuchenden Korrelationen verschiedener Kenngrößen	7
Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der systematischen Vorgehensweise zur Entwicklung eines neuartigen Prothesenschaftmaterials	8
Abbildung 2.1: Thesen zur Polymerstruktur Orthocryl® Laminierharz	16
Abbildung 2.2: Vorformlinge aus Kohlenstofffasern von American Prosthetic Components [42]	23
Abbildung 2.3: Übersicht möglicher Fehler bei der Umformung von faserverstärkten Thermoplasten, modifiziert nach: [43]	24
Abbildung 2.4: Arbeitsschritte zur Herstellung eines Prothesenschaftes, Abbildungen aus [50, 4]	26
Abbildung 2.5: Einflussgrößen bei der Herstellung eines faserverstärkten Definitivschafts	28
Abbildung 2.6: Prinzip einer Schafttherstellung im VARI-Aufbau	29
Abbildung 2.7: Darstellung der Vergleichsspannung (Von-Mises-Spannung) [54]	31
Abbildung 2.8: Schaftanwendung durch den Prothesenträger, Abbildungen aus [50, 4]	33
Abbildung 2.9: Kenngrößen bei der Auswahl des Matrixsystems	34
Abbildung 3.1: Ablaufschema zur Generierung einer Entwicklungsidee	42

Abbildung 3.2: Entwicklungskonzept für die Herstellung eines umformbaren Definitivschafes aus einem Vorformling	44
Abbildung 3.3: Prinzip der reversiblen chemischen Vernetzung durch Diels-Alder/Retro-Diels-Alder Reaktionen, Vergleiche: [24]	46
Abbildung 3.4: Stakeholdereinbindung in den Entwicklungsprozess	47
Abbildung 4.1: Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit von PA 12 bei unterschiedlichen Temperaturen [79]	55
Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der verwendeten Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden	57
Abbildung 4.3: Herstellung von Musterplatten aus unverstärktem Harz	58
Abbildung 4.4: Beispiel einer Musterplatte aus Orthocryl [®] Laminierharz	58
Abbildung 4.5: Herstellung von verstärkten Musterplatten (Composite-Proben)	60
Abbildung 4.6: FEM-Analyse der Verschiebung (links: unverstärkt, 4 mm Wanddicke; rechts: faserverstärkt, 4 mm Wanddicke) [81]	62
Abbildung 4.7: FEM-Analyse der maximalen Hauptspannung (links: unverstärkt, 4 mm Wanddicke; rechts: faserverstärkt, 4 mm Wanddicke) [81]	63
Abbildung 4.8: Lagenaufbau Prothesenschaft [81]	65
Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der DSC mit möglichen kalorischen Effekten, modifiziert nach: [83]	71
Abbildung 4.10: Pendelschlagwerk	72
Abbildung 4.11: Zugprüfung	73
Abbildung 4.12: DMA-Prüfung im Deformationsmodus Single Cantilever	74
Abbildung 4.13: Brookfield-Messung (Kegel-Platte-Geometrie)	75
Abbildung 4.14: Rheometer-Messung	76
Abbildung 4.15: Berechnung der Aktivierungsenergie aus der Geradengleichung	77
Abbildung 4.16: $L \cdot a \cdot b$ -Farbraum	78
Abbildung 4.17: Parameter Beobachter 10°	78
Abbildung 4.18: Messprinzip Spektralphotometer	79
Abbildung 4.19: Zytotoxizitätstest	81
Abbildung 4.20: Ablauf Faservolumengehaltsbestimmung	83

Abbildung 4.21: ILS-Prüfung.....	86
Abbildung 5.1: Definition der Parameter für die Größeneinteilung der Vorformlinge	88
Abbildung 5.2: Prozentuale Verteilung der definierten Größenklassen	89
Abbildung 5.3: Herstellung eines Prothesenschaftes in Tulpentechnik	90
Abbildung 5.4: Carbonfaser-Gewebeband als Umfangsverstärkung	91
Abbildung 6.1: Einordnung der durchgeführten Materialcharakterisierung und -bewertung in die Gesamtsystematik.....	94
Abbildung 6.2: DSC Araldit®-Gießharz	97
Abbildung 6.3: DSC Orthocryl® Laminierharz.....	98
Abbildung 6.4: Schlagzähigkeit Reinharzproben	101
Abbildung 6.5: Vergleich Schlagzähigkeit Referenzproben, ungetempert und getempert	102
Abbildung 6.6: E-Modul Reinharzproben	104
Abbildung 6.7: Vergleich E-Modul Referenzproben, ungetempert und getempert	105
Abbildung 6.8: Zugfestigkeit Reinharzproben	106
Abbildung 6.9: Vergleich Zugfestigkeit Referenzproben, ungetempert und getempert..	107
Abbildung 6.10: Spannungs-Dehnungs-Kurven Reinharzproben.....	108
Abbildung 6.11: Mikroskopische Aufnahme der Bruchflächen von Reinharzen (Vergrößerung: x30)	109
Abbildung 6.12: Vergleich Spannungs-Dehnungs-Kurven Araldit®-Gießharz, ungetempert und getempert	110
Abbildung 6.13: Vergleich Spannungs-Dehnungs-Kurven Orthocryl® Laminierharz, ungetempert und getempert	111
Abbildung 6.14: Mikroskopische Aufnahme der Bruchflächen von Reinharzen, ungetempert und getempert (Vergrößerung: x30).....	112
Abbildung 6.15: Glasübergangstemperatur nach Verlustmodul der Reinharzproben.....	114
Abbildung 6.16: Glasübergangstemperatur nach Verlustfaktor der Reinharzproben.....	115

Abbildung 6.17: Vergleich Glasübergangstemperatur nach Verlustmodul der Referenzproben, ungetempert und getempert.....	116
Abbildung 6.18: Vergleich Glasübergangstemperatur nach Verlustfaktor der Referenzproben, ungetempert und getempert.....	117
Abbildung 6.19: Verlustfaktor $\tan \delta$ Reinharzproben, ungetempert	118
Abbildung 6.20: Verlustmodul G'' Reinharzproben, ungetempert.....	118
Abbildung 6.21: Speichermodul G' Reinharzproben, ungetempert.....	119
Abbildung 6.22: Vergleich Speichermodul G' Araldit [®] -Gießharz, ungetempert und getempert	120
Abbildung 6.23: Detailausschnitt, Vergleich Speichermodul G' Araldit [®] -Gießharz, ungetempert und getempert	121
Abbildung 6.24: Vergleich Speichermodul G' Orthocryl [®] Laminierharz, ungetempert und getempert	122
Abbildung 6.25: Detailausschnitt, Vergleich Speichermodul G' Orthocryl [®] Laminierharz, ungetempert und getempert.....	123
Abbildung 6.26: Brookfield-Viskosität (20 °C)	124
Abbildung 6.27: Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit t während der Reaktion von Orthocryl [®] Laminierharz bei unterschiedlichen Temperaturen T	126
Abbildung 6.28: Arrhenius-Graph	127
Abbildung 6.29: Reaktion Betrag der komplexen Viskosität $ \eta^* $ -Zeit t bei einer Temperatur T = 25 °C.....	129
Abbildung 6.30: Schematische Darstellung des Zusammenhangs Initiatorkonzentration und Polymerisationsgrad (ohne Vernetzung)	130
Abbildung 6.31: Reaktion Orthocryl [®] Laminierharz - Betrag der komplexen Viskosität $ \eta^* $ -Zeit t bei einer Temperatur T = 25 °C	131
Abbildung 6.32: Wendepunktberechnung Orthocryl [®] Laminierharz - Betrag der komplexen Viskosität $ \eta^* $ -Zeit t bei einer Temperatur T = 25 °C	132
Abbildung 6.33: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur T	133
Abbildung 6.34: Viskosität in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur	134
Abbildung 6.35: Proben für Spektralphotometer	136
Abbildung 6.36: Proben für Spektralphotometer, ungetempert und getempert	137

Abbildung 6.37: L*-Werte, ungetempert	138
Abbildung 6.38: Grün- oder Rotanteil a* der Probekörper, ungetempert.....	139
Abbildung 6.39: Blau- oder Gelbanteil b* der Probekörper, ungetempert	140
Abbildung 6.40: Vergleich Helligkeit L* der Probekörper, ungetempert und getempert	141
Abbildung 6.41: Vergleich Grün- oder Rotanteil a* der Probekörper, ungetempert und getempert	142
Abbildung 6.42: Vergleich Blau- oder Gelbanteil b* der Probekörper, ungetempert und getempert	143
Abbildung 6.43: Farbumschlag der Reaktion Beschleuniger mit Initiator	146
Abbildung 6.45: Opazitäts-Werte, ungetempert.....	148
Abbildung 6.46: Vergleich Opazitäts-Werte, getempert und ungetempert.....	149
Abbildung 6.47: Wachstumshemmungswerte, ungetempert.....	150
Abbildung 6.48: Wachstumshemmungswerte, Vergleich getempert und ungetempert	151
Abbildung 6.49: Faservolumengehalt	154
Abbildung 6.50: Schlagzähigkeit Compositeproben, getempert.....	156
Abbildung 6.51: E-Modul Compositeproben, getempert.....	157
Abbildung 6.52: Zugfestigkeit Compositeproben, getempert.....	159
Abbildung 6.53: Spannungs-Dehnungskurven Compositeproben, getempert	160
Abbildung 6.54: Mikroskopische Aufnahme der Bruchflächen von Compositeproben (Vergrößerung: x200)	161
Abbildung 6.55: Glasübergangstemperatur nach Verlustmodul der Compositeproben, getempert	162
Abbildung 6.56: Glasübergangstemperatur nach Verlustfaktor der Compositeproben, getempert	163
Abbildung 6.57: Verlustfaktor $\tan \delta$ Compositeproben, getempert	164
Abbildung 6.58: Speichermodul G' Compositeproben, getempert.....	165
Abbildung 6.59: Verlustmodul G'' Compositeproben, getempert.....	166
Abbildung 6.60: Interlaminare Scherfestigkeit Compositeproben, getempert.....	167

Abbildung 6.61: Versuchsanordnung interlaminare Scherfestigkeit	168
Abbildung 6.62: Zusammenfassung Materialcharakterisierung Neuentwicklungen ..	171
Abbildung 6.63: Vorschlag einer fokussierten ressourcensparenden Vorgehensweise	172
Abbildung 7.1: Korrelationen des Initiatoranteils zu verschiedenen Materialkenngrößen	175

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Marktanalyse von Prothesenschäften, USA	4
Tabelle 2.1: Beispiel eines Epoxidharzsystems in der Orthopädietechnik	12
Tabelle 2.2: Thermoplaste zur Herstellung von Test- und Definitivschäften in der Orthopädietechnik.....	14
Tabelle 2.3: Molmassenverteilung Orthocryl® Laminierharz	16
Tabelle 2.4: Verstärkungsmaterialien in der Orthopädietechnik.....	19
Tabelle 2.5: Bindungsarten von Kohlenstofffaser-Materialien in der Orthopädietechnik.....	21
Tabelle 2.6: Stumpfdaten aus den USA und Duderstadt (Transfemoral).....	31
Tabelle 3.1: Kenngrößen und dazugehörige Kundenanforderungen.....	36
Tabelle 3.2: Randbedingungen Bedarfsanalyse	37
Tabelle 3.3: Ergebnisse der ersten Umfrage	39
Tabelle 3.4: Vereinfachtes Lastenheft (Auszug).....	48
Tabelle 4.1: Composite 2.0 Harzsysteme (Neuentwicklungen)	52
Tabelle 4.2: Fasermaterialien zur Herstellung von Composite-Proben	53
Tabelle 4.3: Eigenschaften PA 12 und ELIUM® 150	54
Tabelle 4.4: Parameter des Fräsens von Reinharz-Probekörpern.....	59
Tabelle 4.5: Probekörpermaße Reinharzproben	59
Tabelle 4.6: Probekörpermaße Compositeproben	61
Tabelle 4.7: Lagenaufbau, Carbonfaser-Gewebeband	67
Tabelle 4.8: Lagenaufbau, Carbonfaser-Gewebe distal	67
Tabelle 4.9: Lagenaufbau, Carbonfaser-Gewebeband Überlappungsbereiche	68
Tabelle 4.10: Lagenaufbau, unverstärkt	68

Tabelle 4.11: Charakterisierungsmethoden der unverstärkten Proben.....	70
Tabelle 4.12: Mikroskopische Bewertung der Zytotoxizität	80
Tabelle 4.13: Charakterisierungsmethoden der Composite-Systeme.....	82
Tabelle 5.1: Größenklasseneinteilung nach [81] für transfemorale Prothesenschäfte..	89
Tabelle 6.1: Aktivierungsenergien E_A verschiedener Harzsysteme	128
Tabelle 6.2: Zusammenhang Initiatorkonzentration – Reaktionsgeschwindigkeit – Schrumpf – Viskosität (bei konstanter Temperatur)	135
Tabelle 6.3: Zusammenhang Reaktionstemperatur – Reaktionsgeschwindigkeit – Schrumpf – Viskosität (bei konstantem Initiatorgehalt).....	135
Tabelle 6.4: Empfundener Farbabstand ΔE im SCI-S/W-Modus, ungetempert	144
Tabelle 6.5: Empfundener Farbabstand ΔE im SCI-S/W-Modus, ungetempert und getempert	145
Tabelle 6.6: Mikroskopische Auswertung Zytotoxizität	152
Tabelle 6.7: Mittelwerte und Standardabweichungen der Probenkörperdicke sowie des Faservolumengehalts	155
Tabelle 6.8: Bewertung der AP 15.01-Systeme, ungetempert	169
Tabelle 6.9: Bewertung Materialcharakterisierung Reinharzsysteme.....	170

1 Einleitung

Eine Prothese ist der künstliche Ersatz von fehlenden Gliedmaßen sowie Zähnen [1]. Unterschieden werden Exoprothesen, die sich außerhalb des Körpers und Endoprothesen, die sich im Körper befinden. Exoprothesen können sowohl Gliedmaßen der unteren Extremitäten als auch der oberen Extremitäten ersetzen. Diese Arbeit setzt sich mit der prothetischen Versorgung unterer Extremitäten auseinander.

Je nach Amputationshöhe werden Prothesen der unteren Extremitäten in Fuß-, Unterschenkel-, Knieexartikulations-, Oberschenkel- und Hüftexartikulationsprothesen eingeteilt. Die Amputationshöhe beschreibt die Stelle, an der ein Körperteil amputiert ist und wird vom Arzt vor Beginn der Amputation festgelegt. Unterschenkel- und Oberschenkelamputationen werden am häufigsten durchgeführt (vgl. statistische Erhebungen von [2, 3]). Beide werden mit den medizinischen Fachwörtern Transtibial (der Unterschenkel) und Transfemoral (der Oberschenkel) bezeichnet.

Eine Übersicht der wichtigsten Prothesenkomponenten der transtibialen und transfemorale Versorgung bietet die Abbildung 1.1. Wie in der Abbildung zu erkennen, erfolgt die Stumpfbettung über den Prothesenschaft.

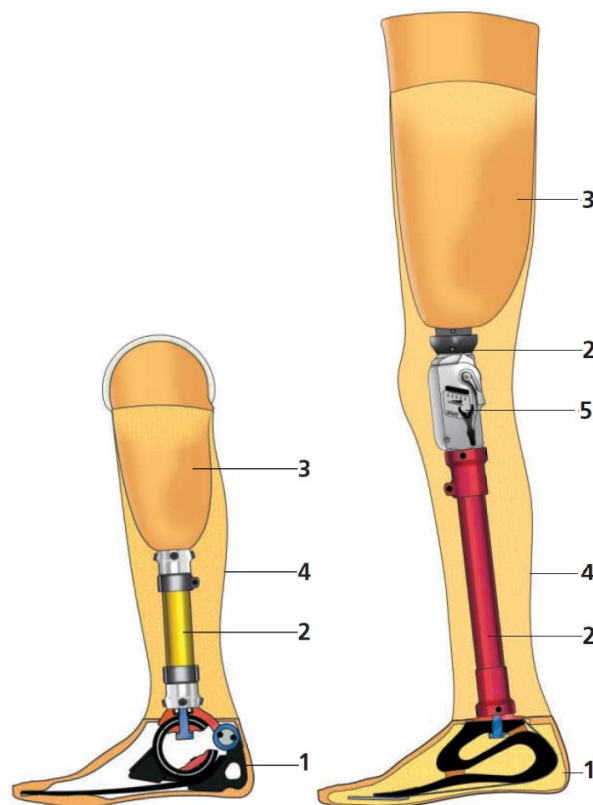


Abbildung 1.1: Aufbau einer transtibialen und einer transfemorale Prothese in Modularbauweise (1) Prothesenfuß (2) Adapter (3) Prothesenschaft (4) Schaumstoff-Überzüge (5) Kniegelenk, modifiziert nach: [4]

Eine Übersicht bezüglich der Versorgung unterer Extremitäten findet sich in der Literatur [4, 5].

Der Prothesenschaft ist das Bindeglied zwischen Stumpf und der Prothese und nimmt dadurch eine zentrale Bedeutung in der prothetischen Versorgung eines Amputierten ein.

1.1 Motivation

Traditionelle Werkstoffe zur Herstellung einer Prothese wurden seit Anfang der 1980er Jahre durch Kunststoffe teilweise ersetzt und stellten einen Quantensprung in der Entwicklung dar [6]. Wurden früher Holz, Aluminium oder Leder als Werkstoffe verwendet, finden heute Thermoplaste und faserverstärkte Duromere Anwendung [7]. Dadurch konnte die Versorgungsmöglichkeit für den Prothesenträger erweitert werden.

Beispielsweise bietet die Nutzung von faserverstärkten Materialien die Möglichkeit des Leichtbaus. Durch gezielten Einsatz dieses Konstruktionswerkstoffes können wachsende Steifigkeits- und Festigkeitsanforderungen erfüllt werden. Zugleich musste sich der Orthopädietechniker mit den geänderten Verarbeitungsverfahren dieser neuen Werkstoffe vertraut machen. Insbesondere im Bereich der prothetischen Schaftversorgung haben sich die Materialien und Methoden zur Herstellung seit den 1980er Jahren jedoch kaum geändert. Der mangelnde technische Fortschritt lässt auf einen stagnierenden Komfort- und Funktionsumfang für den Prothesenträger schließen. Die Konsequenz ist, dass die Anforderungen des Anwenders an Komfort und Funktion nicht umfassend erfüllt sind.

Dem gegenüber steht ein wachsender Markt.

Die Zahl der amputierten Personen in den USA im Jahre 2050 (3.6 Millionen) wird sich laut Schätzungen gegenüber dem Jahr 2005 (1.6 Millionen) mehr als verdoppeln [8]. Die Einwohnerzahl der USA steigt in dieser Zeitspanne deutlich langsamer an [9].

Erklären lässt sich dieser Trend durch die Hauptursache für Gliedmaßenverluste: Gefäßerkrankungen [10], die beispielsweise die Folge von Diabetes sein können, einer weit verbreiteten Krankheit [11, 12]. Dies gilt vor allem in Industrieländern, begründet durch die Hauptursachen für Diabetes Typ 2: zunehmender Bewegungsmangel, Übergewicht und falsche Ernährung [13]. In Industrieländern ist die Zahl der Amputationen bedingt durch arterielle Verschlusskrankheiten (85 % bis 90 %) wesentlich höher als in den Entwicklungsländern (15 % bis 20 %) [5]. Hauptursache für Amputationen in Entwicklungsländern ist das Trauma (20 % bis 30 %) [5], eine Verletzung, die durch Gewalteinwirkung (z. B. Unfälle oder Krieg) verursacht wird. Beide Märkte unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kundenanforderungen sowie den dafür angebotenen Lösungen. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Kundengruppe der Industrieländer betrachtet.

Der Marktanteil sollte bei einer Produktentwicklung bekannt sein, um das Potenzial der Entwicklung abschätzen zu können. Tabelle 1.1 stellt ein Beispiel zur Berechnung eines Marktanteils dar. Die Angaben beziehen sich auf die USA. Die in Kapitel 3.1 beschriebene Anforderungsanalyse basiert größtenteils auf den USA. Für die Marktanalyse werden deshalb Daten aus den USA herangezogen.

Tabelle 1.1: Marktanalyse von Prothesenschäften, USA

	2005	2010
Amputierte, gesamt	1.568.000 [8]	1.757.000 [8]
Amputierte, untere Extremitäten	1.027.000 [8]	1.150.790
Amputierte, Major Amputation (ohne Zehen), untere Extremitäten	623.000 [8]	660.200
Prothesennutzung [%]	49 – 95 [3]	
Erstattung	alle 5 Jahre	
Marktpotenzial [Stück/Jahr] (Gesamtheit möglicher Absatzmenge)	61.054 – 118.370	64.700 – 125.438
Acrylharze am Beispiel der Otto Bock HealthCare GmbH [kg/Jahr]	7.786	6.920
Anteil Harze in der Prothetik untere Extremitäten [%]	60	
Harzmenge [g/Schaft]	200 – 450 [14]	
Schäfte am Beispiel der Otto Bock HealthCare GmbH [Stück/Jahr]	10.380 - 23.357	4.152 – 20.760
Marktanteil [%]	8,8 - 38,3	3,3 – 32,1

Folgende Annahmen werden zur Berechnung getroffen:

- der prozentuale Anteil an Amputierten, untere Extremitäten 2005 zu 2010 bleibt gleich (ca. 65 % der Amputierten, gesamt)
- der prozentuale Anteil an Amputierten, Major Amputationen (ohne Zehen), untere Extremitäten bleibt gleich (ca. 38 % der Amputierten, gesamt)
- die Erstattung eines Prothesenschafte erfolgt im Durchschnitt alle 5 Jahre
- der Anteil an Harzen in der Prothetik beträgt ca. 60 % (40 % der Harzmenge werden zur Herstellung von Orthesen benötigt)

Für das Marktpotenzial wird zu der Marktkapazität (Amputierte, Major Amputation, untere Extremitäten) die Prothesennutzung und die Erstattung multipliziert. Die Anzahl der verkauften Schäfte wird über den jährlichen Harzverkauf, den Anteil davon in der Prothetik und die verwendete Harzmenge pro Schaft abgeschätzt. Der Marktanteil von Harzen in der Prothetik der unteren Extremitäten wird berechnet durch die Anzahl der verkauften Schäfte geteilt durch das Marktpotenzial.

Der Marktanteil anhand des Beispiels Acrylharz für den Bereich Prothetik im Jahr 2005 kann in den USA mit 8,8 % bis 38,3 % abgeschätzt werden.

Für das Jahr 2010 waren die Verkäufe der Harze rückläufig. Schäfte aus Acrylharzen hatten 2010 einen Marktanteil von 3,3 % bis 32,1 %. Diese Analyse zeigt einen wachsenden Markt mit rückläufigen Verkaufszahlen für Harze in den USA. Eine mögliche Ursache für die rückläufigen Verkaufszahlen kann die Finanzkrise im untersuchten Zeitraum (2005-2010) sein.

Die Berechnungen wurden beispielhaft für Acrylharze der Otto Bock HealthCare GmbH durchgeführt.

Die Notwendigkeit der Entwicklung eines neuen Schaftmaterials ergibt sich aus drei Überlegungen: (1) mangelnder technischer Fortschritt, (2) ein wachsender Markt und (3) ein rückläufiger Marktanteil für Acrylharze der Otto Bock HealthCare GmbH. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Zufriedenheit der Anwender sinkt und die Bedürfnisse der Orthopädietechniker und Prothesenträger nicht erfüllt werden.

1.2 Vorgehensweise

Die vorliegende Arbeit beinhaltet die systematische Entwicklung eines neuartigen prothetischen Schaftmaterials der unteren Extremitäten. Ausgehend von einer Analysephase werden Daten gesammelt. Grundlagen bilden der Stand der Technik und Forschung sowie eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Anforderungsanalyse. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse dienen der Erarbeitung eines wissenschaftlich fundierten Konzeptes.

Die daran anschließende Forschungsphase beinhaltet das Herstellen von Mustern in Anlehnung an die Werkstoff- und Prozesskette sowie die Herstellung eines ersten, rudimentären Vorformlings (Funktionsmuster). Die Charakterisierung der Muster

erfolgt sowohl an den Materialien als Reinharze als auch in Form von Composite-Proben. Eine Bewertung der gewonnen Erkenntnisse schließt die Forschungsphase ab.

Die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Hypothesen, im Kontext der Werkstoffe und Prozesse, sind in Abbildung 1.2 dargestellt.

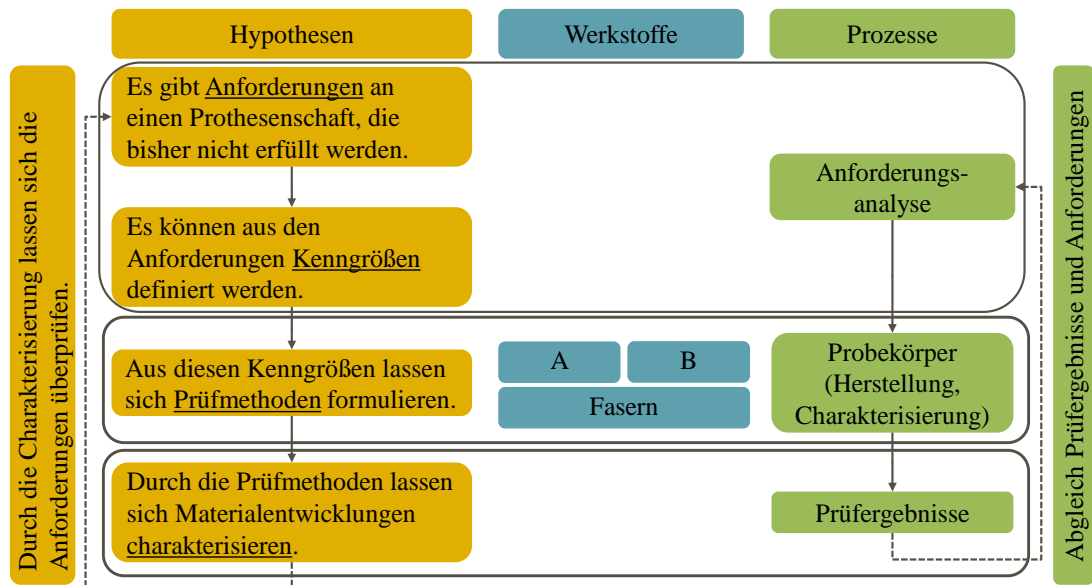


Abbildung 1.2: Übersicht der aufgestellten Hypothesen mit Darstellung der dazugehörigen Werkstoffe und Prozesse

Anhand der Abbildung lässt sich erkennen, dass für jede Neuentwicklung eine Bewertung mittels der zuvor definierten Anforderungen durchgeführt werden kann. Dadurch ist es möglich, zwischen verschiedenen Entwicklungsvarianten eine objektive Entscheidung entlang der Werkstoff- und Prozesskette zu treffen. Neuartige Lösungsansätze können hinsichtlich der Material- sowie Verarbeitungseigenschaften gezielt miteinander verglichen werden.

Durch eine umfassende Materialcharakterisierung des Referenzsystems ist es möglich, Korrelationsbeziehungen der Kenngrößen durchzuführen. Die zu untersuchenden Kenngrößen sind in Abbildung 1.3 blau dargestellt. Betrachtet wird exemplarisch der Zusammenhang zum Initiatorgehalt und einer nachträglichen Temperung, da beides während des Herstellungsprozesses gesteuert werden kann. Der Initiator (in Abbildung 1.2 als Teil des Werkstoffes mit dem Buchstaben B benannt) nimmt als Bestandteil des Ausgangswerkstoffes irreversibel an der Reaktion teil. Die Temperung (in Abbildung 1.2 Bestandteil des Prozesses Probekörperherstellung) kann als Teil der Prozesskette nach der Herstellung des Werkstoffes erfolgen.

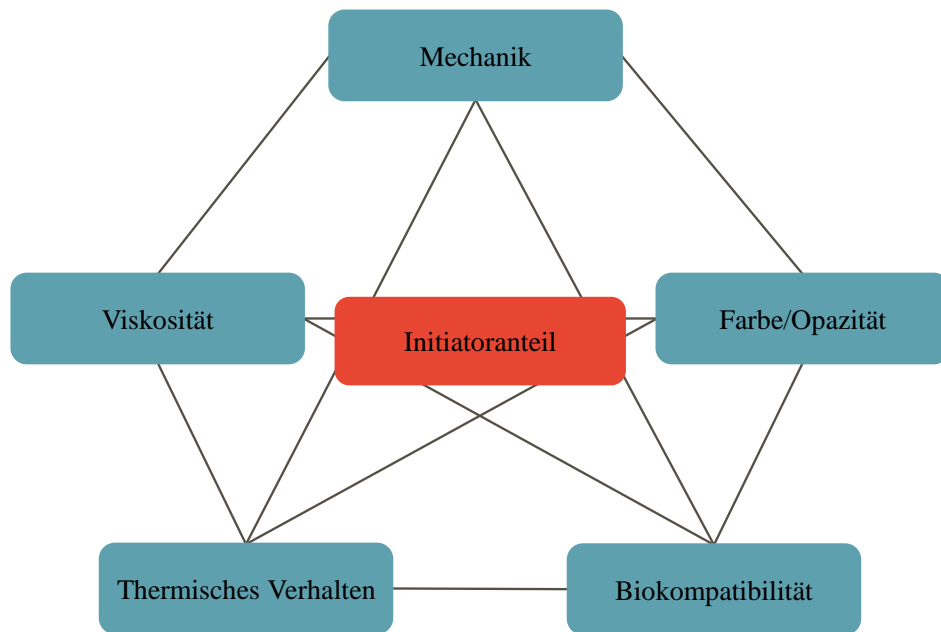


Abbildung 1.3: Übersicht der zu untersuchenden Korrelationen verschiedener Kenngrößen

Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die wissenschaftliche Betrachtung der Analysen- und Forschungsphase. Die Entwicklungsphase, in der die gewonnenen Erkenntnisse in ein Produkt umgesetzt werden, ist nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Es werden jedoch prinzipielle Vorüberlegungen bezüglich der Prozessfähigkeit eines untersuchten Systems geleistet. Erkenntnisse der Analysen- und Forschungsphase für eine spätere Produktentwicklung werden diskutiert.

Abbildung 1.4 stellt grafisch die wissenschaftlich fundierte Vorgehensweise zum grundlegenden Erkenntnisgewinn in Bezug auf die einzelnen Kapitel dar.

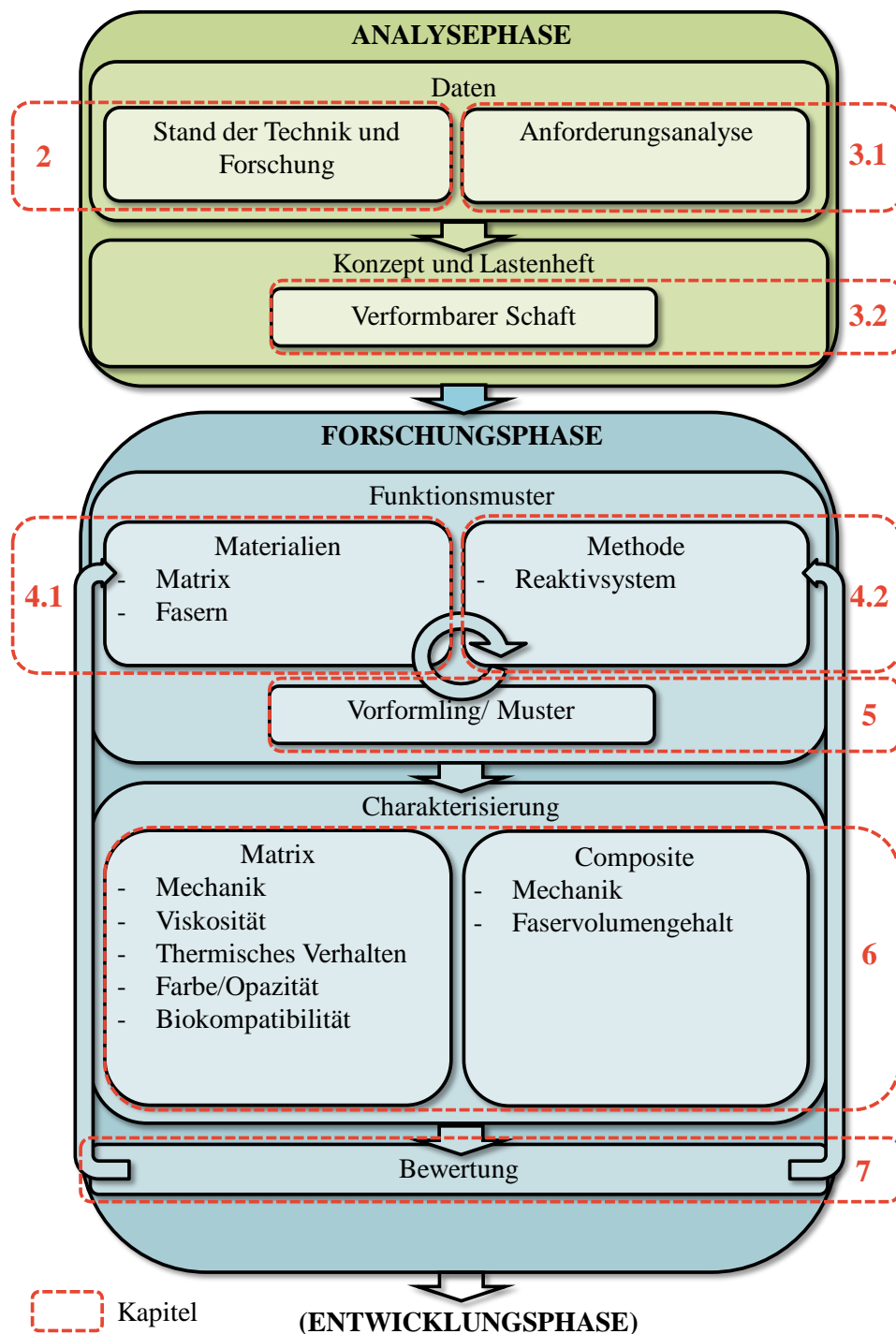


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der systematischen Vorgehensweise zur Entwicklung eines neuartigen Prothesenschaftmaterials

Der Stand der Technik und Forschung ist Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Die anschließende Anforderungsanalyse in Form einer umfangreichen Befragung und das Konzept münden in ein vielschichtiges und komplexes Lastenheft. Die Beschreibung der verwendeten Materialien und Methoden greift die im Lastenheft definierten

Anforderungen auf und stellt dar, wie diese überprüft werden. Darüber hinaus wird beschrieben, wie ein erster Prototyp hergestellt wird. Dies stellt die Voraussetzung zur Erschließung einer Prozesstechnik dar. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kenngrößen werden in Beziehung gesetzt sowie bewertet. Die wissenschaftliche Aufarbeitung der Themenstellung sowie die Interpretation der gewonnenen Erkenntnisse sind in Inhalt und Umfang neu.

Die Aufteilung der Arbeitspakete in Analyse-, Forschungs- und Entwicklungsphase ist allgemeingültig und kann auch für andere Produktentwicklungen verwendet werden. Diese methodische Vorgehensweise stellt die logische Abfolge der einzelnen Arbeitsschritte dar.

Die Produktentwicklung kann durch die Arbeitspakete (1) Analysephase, (2) Forschungsphase und (3) Entwicklungsphase beschrieben werden. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die allgemeine Vorgehensweise der Analysen- und Forschungsphase. Dabei werden die aufgestellten Hypothesen geprüft und Korrelationen betrachtet. Ziel dieser Arbeit ist es, ein systematisches Verfahren für frühe Phasen der Produktentwicklungen am Beispiel eines prothetischen Schaftes aufzuzeigen. Die grundlegenden Überlegungen können insbesondere im Bereich der Medizinprodukte allgemeine Anwendung finden.

2 Grundlagen zum Stand der Technik und Forschung

2.1 Polymere Matrixsysteme

Als polymere Matrixsysteme werden Duomere und Thermoplaste zur Herstellung eines prothetischen Schaftes verwendet. Dabei werden die Polymere sowohl als Matrix im Faserverbund als auch ohne Faserverstärkung eingesetzt.

Die Aufgaben einer Matrix im Faserverbund sind [15, 16]:

- Faserfixierung
- Faserverklebung und Kraftweiterleitung
- Übernahme von mechanischen Lasten
- Stützung der Faser bei Druckbeanspruchung
- Rissstopper (nur bei zäher Matrix)
- Schutz der Faser (z. B. durch Abrieb)
- Verklebung der Laminatschichten

Die Stützung der Fasern bei Druckbeanspruchung ist bei Elastomeren nicht gegeben, da die Steifigkeit der Matrix nicht ausreichen würde, um die Fasern in ihrer Position festzuhalten [15]. Der Widerstand gegenüber Verformungen ist bei Elastomeren sehr gering. Durch die weitmaschige Vernetzung der Polymerketten ist diese Materialklasse hochelastisch. Bei Druckbelastungen würden die Fasern nicht ausreichend stabilisiert werden (als Folge würde ein Knicken oder Beulen eintreten). Daraus können Faserbrüche und Delaminationen resultieren. Als tragende Stützelemente sind Elastomere daher im Schaftbau nicht geeignet. Im Bereich der Polstermaterialien, z. B. Liner, finden sie jedoch Anwendung. Ein Liner wird als Überzug über den verbleibenden Stumpf gezogen und soll sowohl polstern als auch den Sitz der Prothese

verbessern [17]. Er ist kein notwendiger Bestandteil einer Prothese, sondern ein optional verwendbares Zubehör. Daher muss er hinsichtlich der grundsätzlichen Anforderungen an einen Prothesenschaft nicht betrachtet werden.

Die Auswahl eines geeigneten Polymers als Matrixwerkstoff ist von einer Vielzahl von Eigenschaften abhängig [15]:

- mechanische Eigenschaften
- Temperatur-Einsatzgrenzen
- Beständigkeit
- elektrische Eigenschaften
- Brandverhalten
- Festigkeit
- Tränkviskosität
- Verarbeitungszeit
- Härtungstemperatur und-zeit (bei Duromeren)
- Nachbehandlungsmöglichkeiten
- Biokompatibilität/Toxizität

Dementsprechend beeinflusst der Matrixwerkstoff maßgeblich die Grundeigenschaften des Faserverbundwerkstoffes. Insbesondere die Druckfestigkeit, Schlagzähigkeit und die Einsatztemperatur hängen von der Matrix ab [18]. Zusätzlich wird auch die Prozesstechnik durch die Eigenschaften der Matrix beeinflusst. Die Auswahl der Prozessmethode muss daher auf den Eigenschaften des Werkstoffes basieren.

Für Prothesenschäfte werden Duomere und Thermoplaste verwendet. Elastomere können nicht als tragende Stützelemente verwendet werden.

2.1.1 Duromere

Duromere zur Herstellung von Schäften werden überwiegend für die faserverstärkte Definitivschaffversorgung verwendet. Im Gegensatz zu den Thermoplasten sind Duromere, aufgrund ihrer dreidimensionalen Vernetzung, nach dem Aushärten nicht umformbar.

Die Vorteile von Duromeren sind [15, 19]:

- hohe (Druck-)Festigkeit
- einfache Verarbeitung, z. B. Imprägnierung von Fasern (aufgrund der geringen Viskosität während der Verarbeitung)
- hoher Elastizitätsmodul (E-Modul)
- geringe Kriechneigung
- gute thermische und chemische Beständigkeit

Als duomere Matrixmaterialien zur Schaffherstellung werden neben Epoxidharzen auch Polyesterharze verwendet. Ein Beispiel für ein Epoxidharz-System gibt Tabelle 2.1 wieder. Die Aushärtezeiten liegen mit fünf bis zehn Stunden für die Anwendung in der Orthopädietechnik bereits sehr hoch und stellen einen Nachteil dar.

Tabelle 2.1: Beispiel eines Epoxidharzsystems in der Orthopädietechnik

A-Komponente	B-Komponente	Mischungsverhältnis	Aushärtezeit
Araldit [®] -Gießharz	Härter für Araldit [®] -Gießharz	100:20	ca. 10 h
Araldit [®] -Gießharz	Schnellhärter für Araldit [®] -Gießharz	100:20	ca. 5 h

Der Marktanteil dieses Epoxidharzes (Jahr 2010: 661 kg) ist im Vergleich zu acrylbasierten Systemen (Jahr 2010: 194.771 kg) gering.

Flexible Lamine können darüber hinaus durch die Zugabe eines Zusatzes (Versamid) hergestellt werden.

Epoxidharze werden unter anderem auch von Streifeneder [20], Uniprox [21] oder Fabtech systems [22] angeboten. Die Firma Streifeneder bietet zusätzlich Polyesterharze an [20].

Für Duomere stehen dem Orthopädietechniker als Additive Füllstoffe und Farben zur Verfügung, die er während der Herstellung eines Prothesenschaftes einarbeiten kann.

Im Bereich der Forschung gibt es Bestrebungen, reversibel chemisch vernetzte Duomere zu entwickeln. Beispiele für solche Entwicklungen sind unter den Begriffen „Klick-Chemie“ [23] oder auch „selbstheilende Materialien“ [24, 25] zu finden. Die Reversibilität wird durch Temperaturänderung gesteuert. Der kommerzielle Einsatz solcher Materialien in der Orthopädietechnik ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt. Jedoch ist die Kombination von duomeren und thermoplastischen Eigenschaften interessant und bemerkenswert. Eine strukturierte Untersuchung des Potenzials solcher Neuentwicklungen im Hinblick auf die orthopädische Anwendung ermöglicht eine Erweiterung des Blickfeldes in der Medizintechnik.

In der Dissertation von Inhestern mit dem Titel „Thermisch reversibel vernetzte Polymermatrices für neuartige Faserverbund-Werkstoffe“, die parallel zu der vorliegenden Arbeit entstand, sind weitere Informationen zu diesen Werkstoffen zu finden [26].

2.1.2 Thermoplaste

Thermoplaste werden für Definitivversorgungen und Testversorgungen verwendet. Die Vorteile von Thermoplasten sind [27, 15, 19]:

- können thermisch nachverformt werden und der Prozess ist für den Orthopädietechniker dadurch einfacher
- Lagerzeiten nahezu unbegrenzt
- Arbeitshygiene einfach (geringe Gefährdung der Arbeitenden)
- Schlagzähigkeit höher
- Möglichkeiten des Verbindens durch Schweißen
- vollständiges Werkstoffrecycling

- höherer Komfort für den Prothesenträger
- teilweise transparent und dadurch ist die Haut des Prothesenträgers für den Orthopädietechniker sichtbar

Demgegenüber steht jedoch eine höhere Kriechneigung im Vergleich zu Duromeren sowie eine hohe Viskosität der Kunststoffschmelze [15].

Thermoplaste zur Herstellung von Testschäften sind beispielsweise: Polycarbonat [7], Polyethylenterephthalate (PETG) [7], Polymethylmethacrylate (PMMA) [7], Ionomere [7], Polystyrole und Copolyester. Zur Herstellung von Definitivversorgungen werden überwiegend Polypropylen Copolymere [7] und faserverstärkte PMMA verwendet.

Eine Auswahl an thermoplastischen Materialien zur Herstellung eines Schaftes findet sich in Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Thermoplaste zur Herstellung von Test- und Definitivschäften in der Orthopädietechnik

Material	Bezeichnung (Beispiel)
Polystyrol	ThermoLyn® steif
Copolyester	ThermoLyn® clear
Ionomer	ThermoLyn® flexibel
PMMA	Orthocryl® Laminierharz
Polypropylen	ThermoLyn® PP-H
Polycarbonat	-
PETG	ThermoLyn® PETG clear

Das Orthocryl® Laminierharz wird mit Dibenzoylperoxid (BPO) in Pulverform radikalisch polymerisiert. Die Viskosität wird bei 20 °C mit 500 mPa·s angegeben [28]. Die Verarbeitung kann somit analog zu einem duromeren Harzsystem erfolgen. Das System ist gelblich-transparent und enthält laut Sicherheitsdatenblatt des Herstellers eine „Lösung eines Acrylpolymeren in weichmacherhaltigen Methacrylsäureestern“ [29]. Aus der Literatur geht nicht hervor, ob das Material unvernetzt oder teilvernetzt ist. Da das Laminierharz in typischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Methylmethacrylat teillöslich ist, kann von einer Teil-Vernetzung ausgegangen werden.

Es werden vermutlich mehrfunktionelle Gruppen verwendet (z. B. verschiedene Methylacrylsäureester). Der Gewichtsanteil der löslichen Bestandteile (Thermoplast) ist geringer als der Gewichtsanteil der nicht löslichen Bestandteile (Duomer).

Dabei kann mit einem einfachen Löslichkeitsversuch (Aceton als Lösungsmittel), mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) folgender Zusammenhang festgestellt werden:

- Lösliche Bestandteile (unvernetzte Polymerketten, Restmonomer, nicht verbrauchter Initiator) nehmen mit steigendem Initiatorgehalt zu.

Zu erwarten ist, dass ein geringer Initiatoranteil zu langen Ketten führt. Mittels GPC konnte jedoch gezeigt werden, dass die Kettenlänge des löslichen Anteils nahezu unabhängig von der Initiatorkonzentration ist (siehe Tabelle 2.3). Die Erhöhung der löslichen Bestandteile kann daher auf Restmonomer bzw. nicht verbrauchten Initiator zurückgeführt werden.

- Lösliche Bestandteile nehmen, bei Systemen mit hohen Initiatorkonzentrationen, mit nachträglicher Temperung ab.

Ein geringer Initiatoranteil führt dazu, dass das System nahezu vollständig reagieren kann.

Ein hoher Initiatoranteil führt zu einer schnellen Reaktion mit einem hohen Anteil löslicher Bestandteile. Eine nachträgliche Polymerisation bzw. Verdampfung von Restmonomeren und Zersetzung von nicht verbrauchtem Initiator kann durch hohe Temperaturen ausgelöst werden. Frisch polymerisierte Proben zeigen im Bereich von 60 °C einen exothermen Reaktionspeak sowie einen Peak des Initiatorzerfalls.

Die Zusammenhänge sind in Abbildung 2.1 grafisch dargestellt.

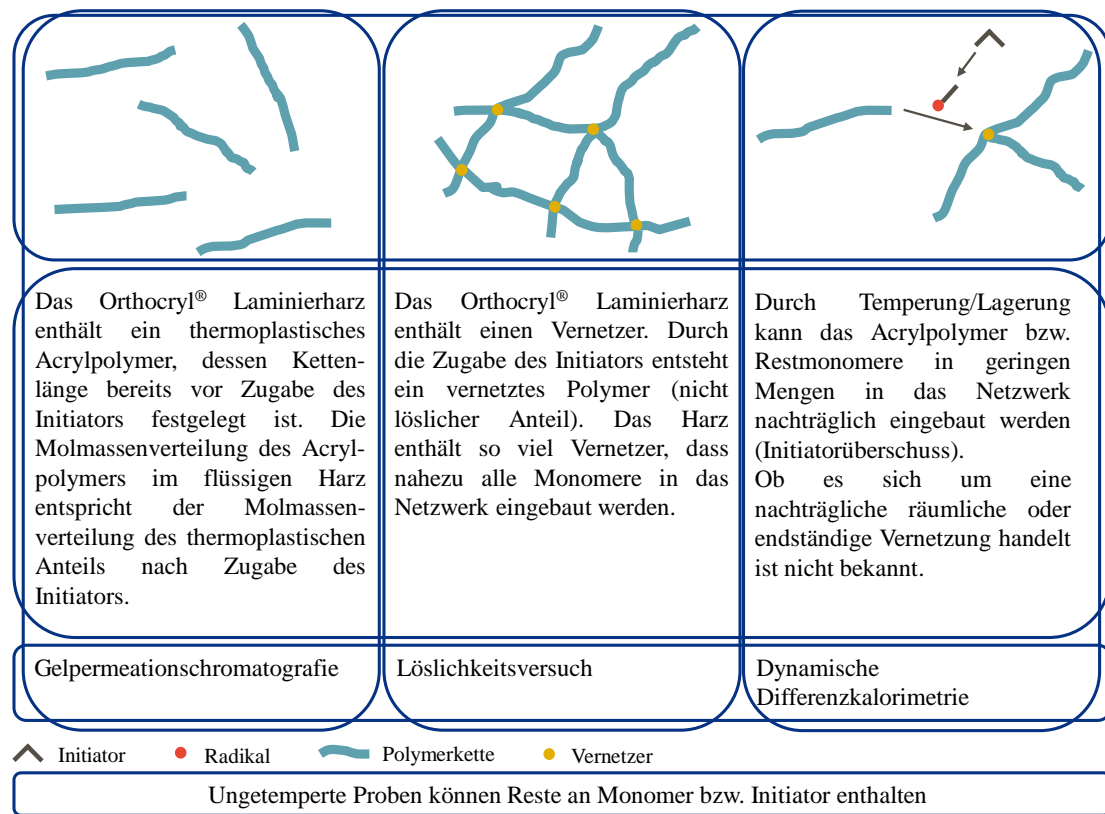


Abbildung 2.1: Thesen zur Polymerstruktur Orthocryl® Laminierharz

Die Molmassenverteilung des gelösten Acrylpolymeren sowie des thermoplastischen Anteils einer Probe mit wenig und viel Initiator kann in Tabelle 2.3 nachvollzogen werden. Unter Beachtung der Messgenauigkeit sowie den Materialschwankungen kann postuliert werden, dass die Initiatorkonzentration keinen signifikanten Einfluss auf die Molmassenverteilung des thermoplastischen Anteils hat.

Tabelle 2.3: Molmassenverteilung Orthocryl® Laminierharz

	gelöstes Acrylpolymer	1 % Initiator	6 % Initiator
Zahlenmittlere Molmasse	88.900	69.000	77.400
Gewichtsmittlere Molmasse	134.900	111.700	111.500
Polydispersität	1,5	1,6	1,4

An der Herstellung von thermoplastischen faserverstärkten Bauteilen aus flüssigen Ausgangskomponenten wird zurzeit gearbeitet [30, 31]. ARKEMA hat ein Methacrylat-basiertes Materialsystem entwickelt und entsprechende Schutzrechte dafür angemeldet [32]. Dieses System soll vergleichbare mechanische Eigenschaften wie eine duomere Matrix besitzen, jedoch umformbar und recyclingfähig sein [33]. Die Viskosität des Materials ELIUM[®] RT 300 (vor der Polymerisation) bei 20 °C beträgt 325 mPa·s [34].

Eine möglichst geringe Tränkviskosität ermöglicht das Verarbeiten ohne Drücke, wie es in der Orthopädietechnik üblich ist. Die nachträgliche Umformbarkeit unter Temperatureinfluss wird bisher nur bei unverstärkten Testschäften genutzt. Bei verstärkten Bauteilen sollte die Prozessviskosität möglichst gering sein, um ein fehlerfreies Bauteil zu erzeugen.

2.1.3 Polymere Halbzeuge

Polymere Halbzeuge zur Herstellung von Prothesenschäften sind auf dem Markt ebenfalls verfügbar. Dabei handelt es sich um thermoplastische Vorformlinge, die als Weichwandinnentrichter Anwendung finden.

Beschreibungen finden sich bereits 1985 bei Davies et al. [35].

In einem Patent von Proteor wird ein Vorformling aus einem Polyolefin oder Ethervinylacetat beschrieben [36]. In dem Schutzrecht wird erwähnt, dass dieser erweichen und umgeformt werden kann. Ein kommerziell verfügbares Produkt ist unter der Bezeichnung „KEASY“ von Proteor erhältlich [37]. Das unverstärkte Material ist nicht für die Verwendung von tragenden Elementen wie einem Prothesenschaft geeignet, sondern wird als Weichwandinnentrichter genutzt. Diese Konen werden somit als Innenhülle zwischen Schaft und Haut (oder Liner) verwendet.

2.2 Fasern

Bereits 4.000 vor Christus wurden Handspindeln und Webstühle zur Herstellung von Textilien in Mitteleuropa verwendet [38]. Somit entstand die textile Wertschöpfungskette vom Rohstoff (z. B. Wollfasern) über verschiedene Prozessstufen (z. B. Spinnen und Weben) hin zu einem Endprodukt (z. B. Bekleidungsstück). Im

Laufe der Zeit wurden Fasern nicht nur für die Bekleidungsindustrie sondern unter anderem auch dazu verwendet, die Festigkeit von Bauteilen zu erhöhen. Diese Materialien werden technische Textilien genannt.

Der Effekt von Fasern als Verstärkungsmaterial basiert auf folgenden grundlegenden Eigenschaften, die im Buch von Schürmann kurz beschrieben werden [15]:

- der Größeneffekt
- Orientierung bzw. Faserform
- Herstellprozessbedingte Kerbfreiheit quer zur Belastungsrichtung (beim Spinnen)
- Eigenspannungen tragen bei Glasfasern positiv zum Verstärkungseffekt bei

Fasern können hinsichtlich der Materialart, Bindung und Schlichte unterschieden werden. Dem Orthopädietechniker sind Materialart und Bindungsart des zur Verfügung stehenden Armierungsmaterials bekannt. Die Auswahl erfolgt direkt bei ihm und ist somit individuellen Präferenzen unterworfen. Einheitliche Vorschriften zur Verwendung von Fasern in der Orthopädietechnik sind nur begrenzt (z. B. technische Informationen von Herstellern) verfügbar.

Fasern werden bei der Definitivschaftherstellung als textile Halbzeuge vom Orthopädietechniker individuell verwendet.

2.2.1 Faserarten

Als Fasern zur Herstellung eines Faser-Verbund-Werkstoffes können Naturfasern, organische und anorganische Fasern oder Metallfasern genutzt werden [15].

Die angebotenen Verstärkungsmaterialien in der Orthopädietechnik finden sich in Tabelle 2.4. Der Orthopädietechniker verwendet bei der Herstellung von Definitivschäften überwiegend organische und anorganische Fasern.

Tabelle 2.4: Verstärkungsmaterialien in der Orthopädietechnik

Faserbezeichnung (Aufgabe im Laminat)	Bezeichnung (Beispiel)	Organisch/Anorganisch
Perlon® (Komfort, Optik, Verarbeitung)	Perlon®-Trikotschlauch (P) Perlon®-Elastik-Trikotschlauch	Organisch
Nylon (Komfort, Optik, Verarbeitung)	Nylon-Kräusel-Trikotschlauch	Organisch
Polyester (Komfort, Optik, Verarbeitung)	Polyester-Trikotschlauch	Organisch
Kohlenstoff (Festigkeit)	Carbonfaser-Gewebe (G) Carbonfaser-Gewebeband (UD) Carbonfaser-Flechtschlauch Carbon-UD-Schlauch Armierungs-Kit	Anorganisch
Nylglas (Festigkeit)	Nylglas-Trikotschlauch Nylglas-Kräusel-Trikotschlauch	Organisch (Nylon) Anorganisch (Glas)
Kohlenstoff-Glas (Festigkeit)	Carbon-Glasfaser-Gewebeband Carbon-Glasfaser-Flechtschlauch	Anorganisch (Kohlenstoff) Anorganisch (Glas)
Glasfaser (Festigkeit)	Glasfaser-Gewebeschlauch Glasfaser-Flechtschlauch Glasfaser-Matte (Biegelow-Matte) Glasfaser-Gewebe Glasfaser-Roving Glasfaser-Gewebeband	Anorganisch

Kohlenstofffasern finden in der Orthopädietechnik sehr häufig Anwendung.

Vorteile von Kohlenstofffasern sind unter anderem [15, 18]:

- geringe Dichte
- hohe Festigkeit und hoher E-Modul
- gute Ermüdungseigenschaften.

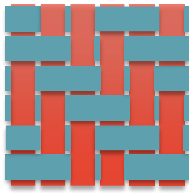
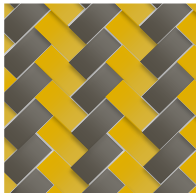
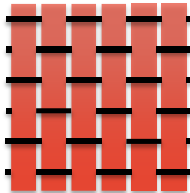
Die Nachteile sind insbesondere die hohen Kosten und das spröde Bruchverhalten [15]. Kohlenstofffasern sollten darüber hinaus, aufgrund der elektrochemischen Spannungsdifferenz, nicht mit Aluminium kombiniert werden [15]. Dies spielt insbesondere bei der Auswahl des Adapters eine Rolle, da dieser teilweise aus Aluminium besteht.

2.2.2 Bindungsarten

Die wichtigsten textilen Halbzeuge sind Gewebe, Gelege, Geflechte, Gestricke und Matten [18].

Kohlenstofffaser-Materialien für die Orthopädietechnik werden überwiegend als Gewebe, Unidirektional und Geflecht angeboten. Dabei handelt es sich um Endlosfasern. Eine Übersicht findet sich in Tabelle 2.5. Alle dort aufgeführten Bindungsarten zählen zu den nicht maschenbildenden Systemen.

Tabelle 2.5: Bindungsarten von Kohlenstofffaser-Materialien in der Orthopädietechnik

	Gewebe (Köper 2/2)	Flechtschlauch	UD (Leinwand)
Abbildung			
Bezeichnung (Beispiel)	Carbonfaser-Gewebe	Carbonfaser-Flechtschlauch	Carbonfaser-Gewebeband Carbon-Unidirektional-Schlauch
Verschiebestabilität	mittel	gering	mittel
Drapierbarkeit	mittel	hoch	mittel
Laminatfestigkeit	mittel	gering	x-Richtung: keine y: sehr hoch

Eine Übersicht verschiedener Bindungsarten ist in der Literatur von Sprenger zu finden [39].

Bei Geweben werden zwei oder mehr Fadensysteme miteinander verbunden. Bei rechtwinkligem Aufeinandertreffen der Fäden werden diese Schussfaden (Tabelle 2.5 rot dargestellt) und Kettfaden (Tabelle 2.5 blau dargestellt) genannt. Die in der Tabelle genannten Gewebe besitzen eine Köper 2/2 Bindung. Die Verschiebestabilität, Drapierbarkeit und Laminatfestigkeit werden von der Flottierung, dem Abstand zwischen zwei Fadenkreuzungspunkten, beeinflusst. Eine große Flottierung bedeutet eine hohe Laminatfestigkeit, gute Drapierbarkeit, aber eine schlechtere Verschiebestabilität. Eine große Flottierung besitzt beispielsweise die Atlasbindung 1/4 und eine geringe Flottierung die Leinwandbindung 1/1.

Ein Flechtschlauch entsteht durch das Verschlingen von zwei oder mehr Fadensystemen. Die Verschiebestabilität ist sehr gering, dies begünstigt jedoch eine hohe Drapierbarkeit. Die Faserorientierung hängt jedoch stark von der Drapierung ab. Bei prothetischen Schäften wird die Faserorientierung durch unterschiedliche Stumpfummfänge und Stumpfgeometrien beeinflusst.

UD-Gelege weisen nur eine Faserrichtung auf. Ihre Verschiebestabilität ist von der Fixierung untereinander abhängig. Die UD werden mit einem polymeren Kettfaden fixiert. Durch die Leinwandbindung erhöht sich die Verschiebestabilität. Die Drapierbarkeit nimmt jedoch damit ab. Diese textilen Halbzeuge weisen in x-Richtung (Schussfaden) eine sehr hohe Laminatfestigkeit auf. In y-Richtung (Fixierfaden) besitzen sie jedoch keine verstärkende Wirkung.

Die Auswahl des textilen Halbzeuges unterliegt dem Orthopädietechniker und basiert auf seinem Wissen und seiner Erfahrung. Dabei ist ihm sowohl die Wahl des textilen Halbzeuges als auch die Wahl des Lagenaufbaus überlassen. Einheitliche Standards sind nur lokal (z. B. Armierungspläne) oder gar nicht vorhanden [40].

2.2.3 Schlichten

Die Schlichte, die Beschichtung auf der Oberfläche der Fasern, dient [41]:

- dem Verkleben einer definierten Anzahl an Filamenten zu einem handhabbaren Roving
- dem Schutz der Fasern
- der Haftungsverbesserung
- der Anpassung an unterschiedliche Verarbeitungsprozesse.

Dem Orthopädietechniker ist die Art der Schlichte bei der Auswahl seiner Armierungsmaterialien zumeist nicht bekannt. Bei den in Tabelle 2.5 genannten Kohlenstofffasern handelt es sich um eine Epoxidschlichte oder eine Schlichte auf Polyurethanbasis. Die chemische Zusammensetzung einer Schlichte ist dem Verarbeiter von Armierungsmaterialien im Allgemeinen nicht bekannt.

2.2.4 Faser Halbzeuge

American Prosthetic Components verkauft Vorformlinge mit vier, drei oder zwei Lagen Kohlenstofffasern [42]. Außerdem sind auch Vorformlinge mit vier Lagen Glasfasern verfügbar. Verschiedene Adapter sind bereits Bestandteil des Vorformlings. Zwei

Kohlenstofffaservorformlinge von American Prosthetic Components sind in Abbildung 2.2 dargestellt.



Abbildung 2.2: Vorformlinge aus Kohlenstofffasern von American Prosthetic Components [42]

Die Tränkung mit Harz erfolgt beim Orthopädietechniker und kann individuell gestaltet werden.

Die Orientierung der Fasern erfolgt, da es sich um einen Geflechtschlauch handelt, durch die Form des Stumpfes und kann nicht lastgerecht erfolgen. Der Faserwinkel und somit die Ausnutzung der Faser wird durch die Drapierung (Streckung und Stauchung des Schlauches) verändert.

2.3 Faser-Matrix-Halbzeuge

Des Weiteren stehen vorimprägnierte Fasermaterialien (Prepregs) für den Orthopädietechniker zur Verfügung.

Die Otto Bock HealthCare GmbH bietet Prepregs auf Basis von Epoxidharzen bzw. Organobleche auf Basis von Polyamid 12 (PA 12) an. Bei beiden Produkten handelt es sich um Flächenware. Der Einsatz von endkonturnahen Faser-Matrix-Halbzeugen ist bisher nicht bekannt.

Bei der Umformung von kontinuierlich faserverstärkten Thermoplasten kann es zu einer Vielzahl von Fehlern kommen. Eine Übersicht findet sich bei Breuer et al. [43]. Die Abbildung 2.3 nennt die wichtigsten Fehler im Zusammenhang mit deren Ursachen.

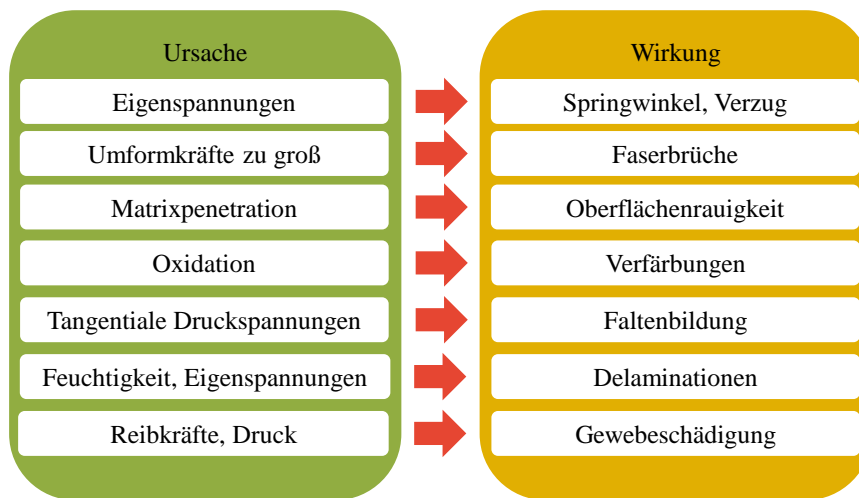


Abbildung 2.3: Übersicht möglicher Fehler bei der Umformung von faserverstärkten Thermoplasten, modifiziert nach: [43]

Vorteile der Herstellung von Faser-Matrix-Halbzeugen sind [18]:

- Trennung des Imprägniervorganges und Formprozesses
- hoher Automatisierungsgrad möglich
- hohe Reproduzierbarkeit (Harz-/Fasergehalt).

Nachteile von Prepregs auf Basis von Epoxidharzen sind die Lagerbedingungen (Kühlung) und die Handhabung während der Verarbeitung (klebrig). Die Klebrigkeit ist für das Haften der Lagen untereinander notwendig. Jedoch kann die Klebrigkeit während der Herstellung als unangenehm empfunden werden (Verwendung von Handschuhen zwingend erforderlich).

Nachteile von Organoblechen auf Thermoplastbasis sind ebenfalls die Handhabung während der Verarbeitung (Steifigkeit) und die eigentliche Imprägnierung der Fasern während der Herstellung des Organobleches (hohe Viskosität von Thermoplastschmelzen).

Sowohl Prepregs als auch Organobleche sind nicht Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Die prinzipiellen Vor- und Nachteile beider Materialien hinsichtlich Herstellung und Verarbeitung sind jedoch zum Teil Bestandteil der Materialcharakterisierung (z. B. Viskosität).

Patente für thermoplastische Composite im Bereich der Orthopädietechnik sind bereits bekannt [44–46] und die Verwendung wird in der Literatur beschrieben [47]. Kommerzielle Produkte sind als Flächenware verfügbar [48].

Faser-Matrix-Halbzeuge sind zur Herstellung von Prothesenschäften als Flächenware bekannt. Es existiert kein Stand der Technik bezüglich endkonturnahen Faser-Matrixhalbzeugen in der Orthopädietechnik.

2.4 Prothesenschäfte

Eine erste faserverstärkte Orthese wurde 1975 von der NASA in einem technischen Bericht vorgestellt. Diese Orthese kann sowohl aus einem Duromer (erwähnt wird Epoxidharz) als auch aus einem Thermoplast (Polysulfone) bestehen [49]. Somit sind die ersten Anwendungen für Faserverbundmaterialien in der Orthopädietechnik entstanden.

Wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, kann für die Herstellung von faserverstärkten Definitivschäften ein PMMA Harz oder wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt, ein Epoxidharz verwendet werden.

Die Herstellung eines Prothesenschaftes erfolgt bei beiden Reaktivsystemen meist in drei zeitintensiven Schritten: (1) Herstellung eines Positivmodells, (2) Herstellung eines Testschaftes und (3) Herstellung eines Definitivschaftes. Gegebenenfalls müssen mehrere Testschäfte in verschiedenen Iterationsschritten hergestellt werden. Zwischen Schaft und Stumpf können Polsterungen angebracht werden. Beispiele für solche Polsterungen sind Linermaterialien wie Silikon, Polyurethan und thermoplastische Elastomere. Distal (von der Körpermitte entfernt) befindet sich ein Adapter, der die Verbindung zur weiteren Prothese herstellt. Vorteilhaft für eine Neuentwicklung ist die Reduzierung der Arbeitsschritte zur Herstellung eines Definitivschaftes, um eine schnelle und einfache Schaftanfertigung zu ermöglichen.

Die Herstellung eines Gipsmodells bzw. Positivmodells ist notwendig, um die individuellen Formen eines Stumpfes berücksichtigen zu können. Dabei wird die Geometrie des Stumpfes als 3-D-Modell erfasst. Als Zwischenschritt wird häufig ein Testschaft bzw. Diagnoseschaft hergestellt. Dieser kann, da er aus einem Thermoplasten besteht, nachbearbeitet werden. Sobald keine Modifikationen mehr notwendig sind, kann im letzten Schritt ein Definitivschaft hergestellt werden.

Die wichtigsten Arbeitsschritte zur Herstellung eines Prothesenschaftes sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

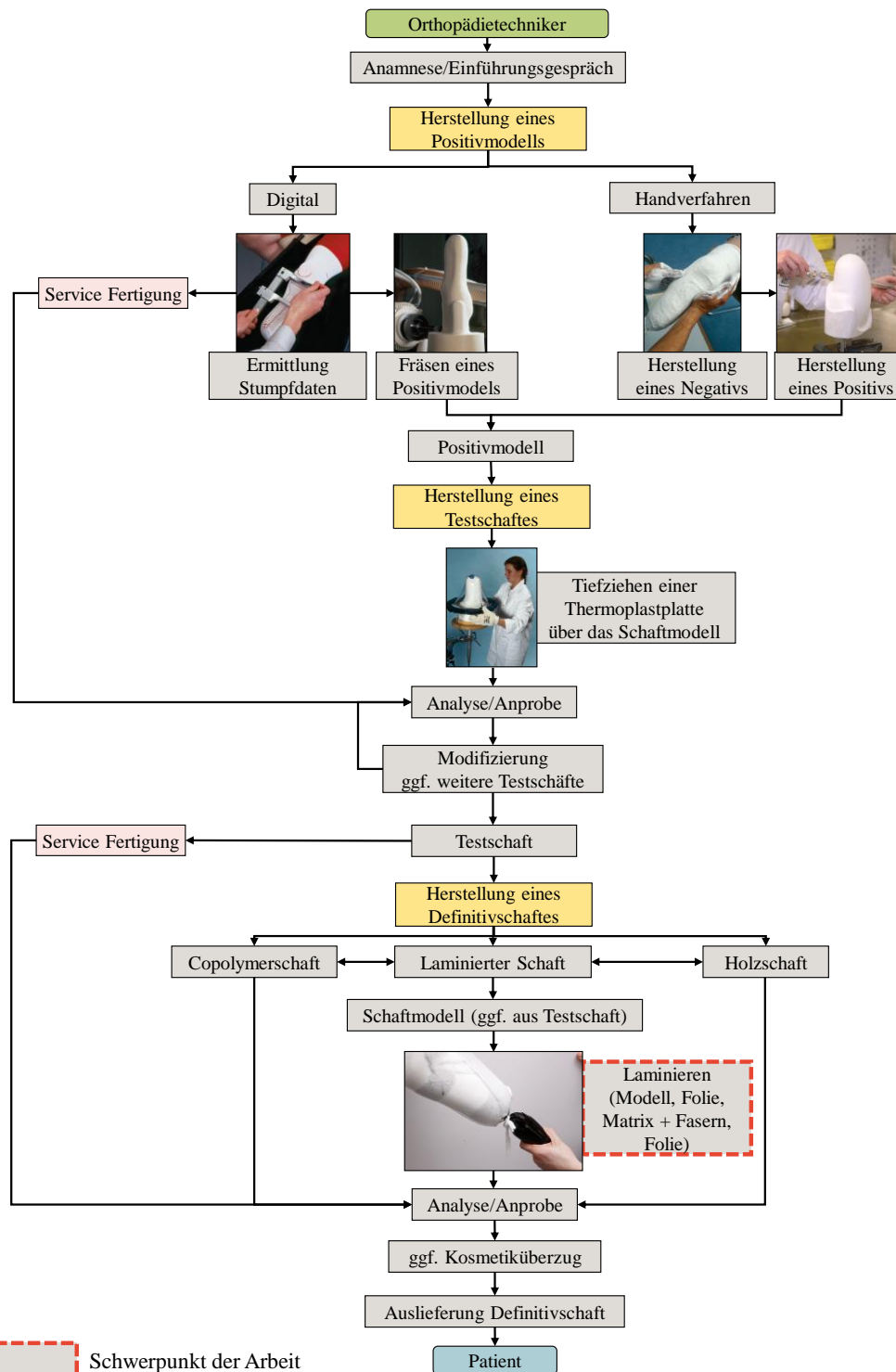


Abbildung 2.4: Arbeitsschritte zur Herstellung eines Prothesenschaftes, Abbildungen aus [50, 4]

Die Ausführung der einzelnen Schritte ist nicht einheitlich festgelegt. Die Herstellung des Definitivschafes in Laminiertechnik ist somit nicht standardisiert. Eine Standardisierung des Herstellprozesses eines Prothesenschafes birgt folgende Vorteile in sich:

- **Qualität:** Prothesenschäfte werden in gleichbleibender Qualität und gemäß den Anforderungen hergestellt. Qualitätsunterschiede resultieren daher primär aus den verwendeten Rohstoffen und nicht aus den Handhabungen und Kenntnissen des Technikers.
- **Vereinfachung:** Der Orthopädietechniker ist sich der durchzuführenden Abläufe bewusst und dadurch handlungssicher. Neue Mitarbeiter können schnell eingearbeitet werden.

Das im Kapitel 3 beschriebene Konzept führt zu einer teilweisen Standardisierung, indem der Herstellprozess des Definitivschafes industriell durchgeführt wird. Grundlage bildet eine zielbewusste Herangehensweise zur Reduzierung der Komplexität. Einflussgrößen neben der Werkstoffauswahl sind auch die Fertigungstechnologie, die Bauteil-Geometrie und das Konzept wie in Abbildung 2.5 zu erkennen. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Harze werden unter anderem die Reaktionskinetik und Viskosität als wichtige Kenngrößen bestimmt. Die Bauteilgeometrie sowie die verwendeten Fertigungstechnologien werden im Rahmen der Arbeit unverändert zu den bestehenden Systemen übernommen.

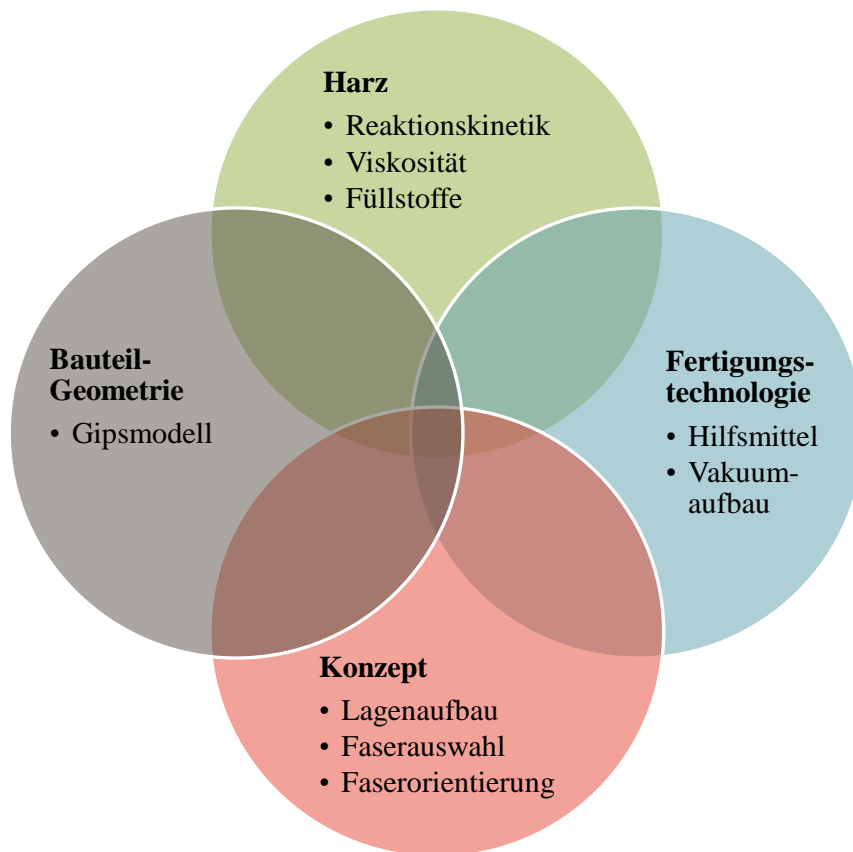


Abbildung 2.5: Einflussgrößen bei der Herstellung eines faserverstärkten Definitivschaftes

Beispiele für die große Anzahl an verschiedenen Werkstoffen zur Herstellung eines Prothesenschaftes als Test- oder Definitivschafft finden sich in Kapitel 2.1. Darüber hinaus stehen Additive, wie Farbzusätze oder Dekore, zur Verfügung. Die Auswahl des Werkstoff-Systems obliegt dem Orthopädietechniker.

Die Herstellung eines laminierten Definitivschaftes erfolgt meist in einem Vakuumaufbau mit zwei Prozessschritten. Im ersten Schritt werden die trockenen Fasern in die gewünschte Form gebracht. Anschließend wird in einem zweiten Schritt das Harz mittels Vakuum injiziert. Der Aufbau folgt dem Vacuum Assisted Resin Infusion (VARI), wie er in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

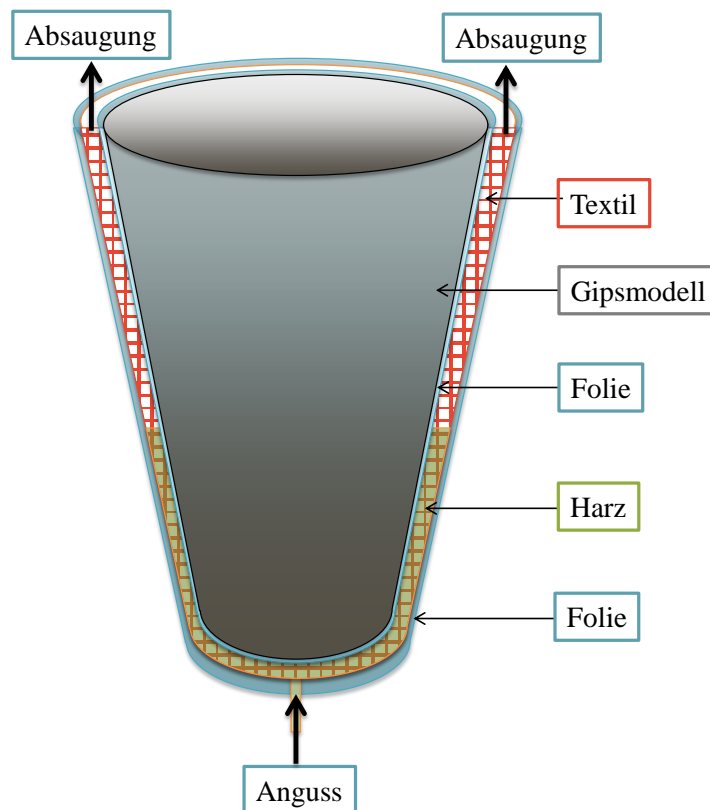


Abbildung 2.6: Prinzip einer Schaftherstellung im VARI-Aufbau

Vorschläge für die zu verwendende Harzmenge m_{Harz} sind in der Literatur zu finden. Die Berechnungsformel der Harzmenge bei fünf Lagen nach Berry ist [14]:

$$m_{\text{Harz}} = \frac{(U_{\text{max}} \cdot l)}{3} \cdot 10^{-2} \quad (2.1)$$

Dabei wird der größte Umfang des Gipsmodells U_{max} mit der Gesamtlänge l des Gipsmodells multipliziert und das Ergebnis durch drei geteilt. Alle Angaben beziehen sich auf mm. Anschließend soll das Ergebnis auf die nächsten 50 g aufgerundet werden. Eine Erklärung zur Herleitung dieser empirischen Formel gibt Berry nicht. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass für die Herleitung eine vereinfachte Berechnung des Volumens eines Hohlzylinders (Röhre) verwendet wurde. Dabei wird die Mantelfläche des Zylinders (Umfang multipliziert mit der Länge) mit der Wanddicke multipliziert. Der Wert ist gegenüber einer korrekten Berechnung des Volumens immer größer (Sicherheitsfaktor). Die Drei unter dem Bruchstrich in der Rechnung entstammt somit aus einer verallgemeinerten Annahme zur Wanddicke eines Prothesenschaftes (1/3 cm).

Die tatsächliche Harzmenge im Laminat ergibt sich aus den Fertigkeiten des Orthopädietechnikers und unterliegt starken Schwankungen. Die Schaftmasse, welche sich überwiegend aus der Gesamtharzmenge ergibt, ist jedoch für den Komfort nur bedingt entscheidend. Eine geringere Schaftmasse kann nicht zwingend mit einem verbesserten Energieverbrauch des Prothesenträgers gleichgesetzt werden [51, 52].

Der Faservolumengehalt von Prothesenschäften beträgt ca. 29 % bis 34 % [53]. Er wird jedoch in der Praxis nicht bestimmt und unterliegt ebenfalls den Fertigkeiten des Orthopädietechnikers.

Ferner ist der Lagenaufbau nicht einheitlich geregelt. Zwar finden sich bei Berry auch Beispiele für Armierungen [14], diese spiegeln jedoch nicht die tatsächliche Verwendung der Materialien am Markt wider.

Die Analyse von angreifenden Kräften kann ein Anhaltspunkt für die Wahl eines geeigneten Lagenaufbaus sein, wird jedoch in der Praxis vor der Erstellung eines Schaftes nicht systematisch betrachtet. Die Von-Mises-Spannung ist in Abbildung 2.7 exemplarisch dargestellt. Offensichtlich liegt die Hauptbeanspruchung im Schaft an den Seitenflächen (außen und innen) und an der Basisfläche (Adapter). Die Verwendung der Von-Mises-Spannung von Al-Khazraji et al. für faserverstärkte Kunststoffe muss jedoch kritisch betrachtet werden. Diese Werkstoffe weisen ein richtungsabhängiges Eigenschaftsprofil auf. Bei der Vergleichsspannung wird jedoch davon ausgegangen, dass ein eindimensionaler Spannungszustand mit einer mehrdimensionalen Materialbeanspruchung verglichen werden kann. Die theoretische Betrachtung des Spannungsverlaufs sollte auf Prinzipien der Verbundkonstruktion basieren, die den Faserverlauf berücksichtigen.

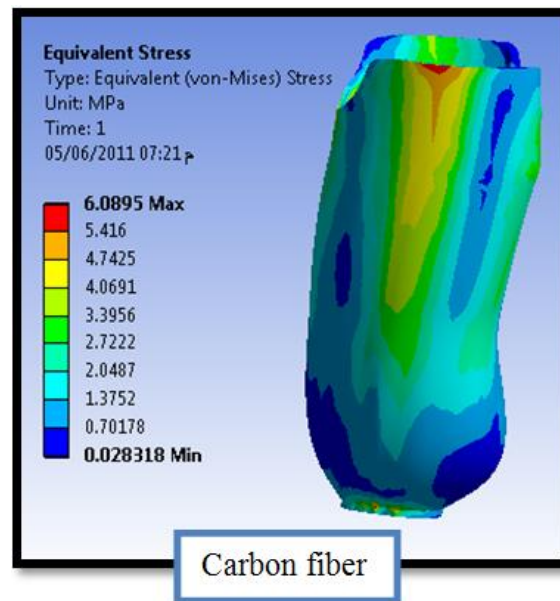


Abbildung 2.7: Darstellung der Vergleichsspannung (Von-Mises-Spannung) [54]

Die Bauteil-Geometrie (Gipsmodell) ist von der Stumpfgeometrie des Prothesenträgers abhängig. Darüber hinaus finden am Gipsmodell Änderungen durch den Orthopädietechniker statt (z. B. Schleifen). Für den transfemorale Bereich existieren bei der Otto Bock HealthCare GmbH Stumpfdaten, die in Tabelle 2.6 dargestellt sind.

Tabelle 2.6: Stumpfdaten aus den USA und Duderstadt (Transfemoral)

	USA	Duderstadt
Distaler Stumpfumfang (U_{distal}) [mm]	420 +/- 76	410 +/- 60
Proximaler Stumpfumfang (U_{prox}) [mm]	537 +/- 87	511 +/- 69
Stumpflänge (L_{Stumpf}) [mm]	271 +/- 53	256 +/- 48

Bei einem maximalen Umfangsmaß $U_{\text{max}} = U_{\text{prox}} = 537$ mm und einer Gesamtlänge $l = 271$ mm würde dies eine Gesamtharzmenge von 485 g bzw. aufgerundet 500 g ergeben.

Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Stumpfformen (z. B. konisch oder rund), verschiedene Gewichtsklassen und unterschiedliche Aktivitätsgrade, welche die wirkenden Kräfte auf den Schaft beeinflussen.

Die Verwendung des Prothesenschaftes durch den Prothesenträger erfolgt in vier Schritten: (1) Anziehen der Prothese, (2) Verwenden der Prothese, (3) Ausziehen der

Prothese und (4) Hygienemaßnahmen. Die einzelnen Schritte sind in Abbildung 2.8 veranschaulicht. Das Anziehen der Prothese kann mit einer Anziehhilfe erfolgen, die über den Stumpf gezogen wird. Anschließend steigt der Prothesenträger in den Schaft und zieht die Anziehhilfe durch das am Schaft angebrachte Ventil vollständig hinaus.

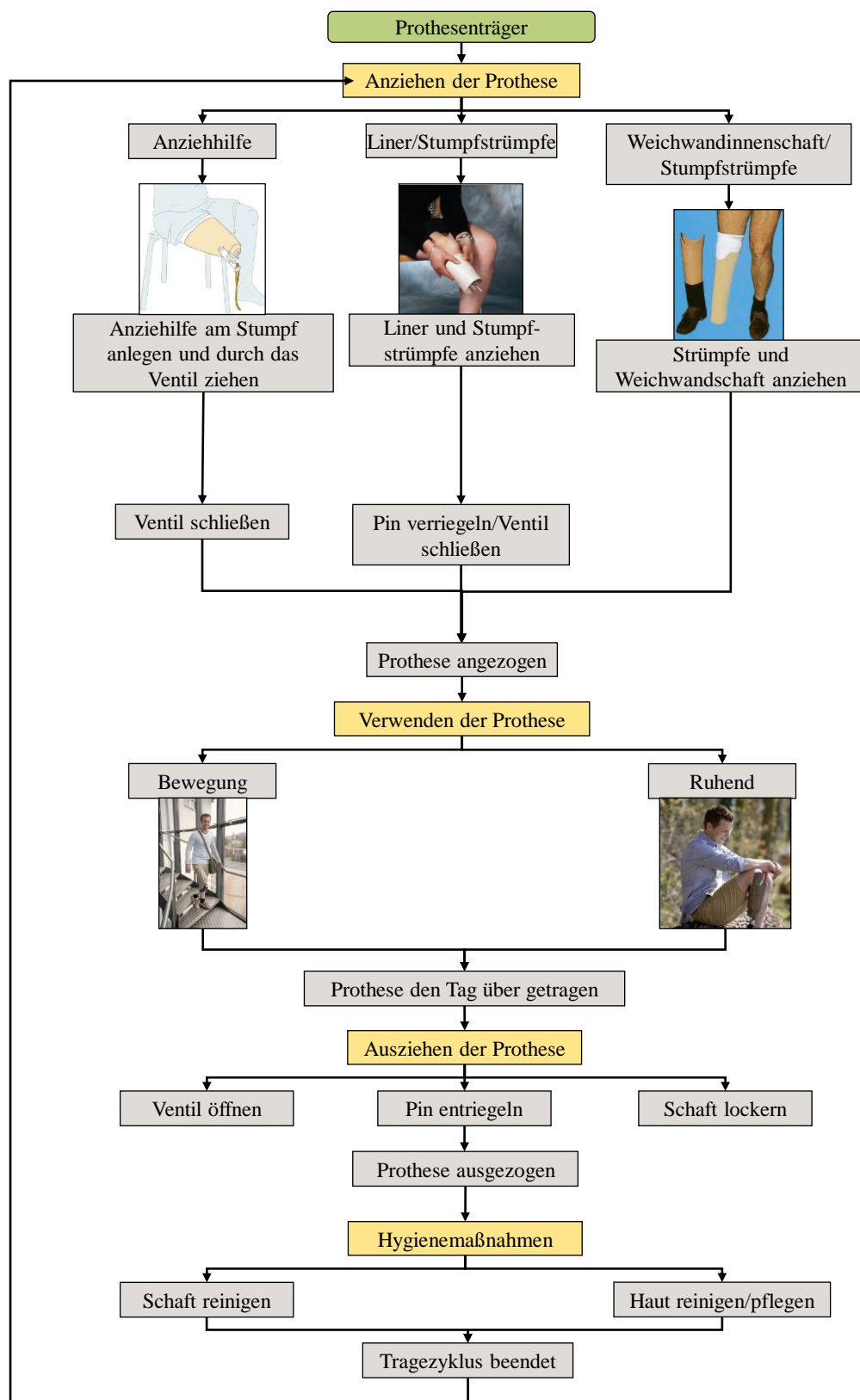


Abbildung 2.8: Schaftanwendung durch den Prothesenträger, Abbildungen aus [50, 4]

Eine Größen- oder Formanpassung des Definitivschafes findet nicht statt. Den Änderungen des Stumpfes kann durch Maßnahmen, wie die Verwendung eines Liners oder Stumpfstrümpfe, teilweise entgegengewirkt werden.

Die Auswahl des Harzsystems beeinflusst dabei maßgebend die in Abbildung 2.9 genannten Kenngrößen, die sowohl für den Orthopädietechniker (Preis, Verarbeitung und Umweltfreundlichkeit) als auch für den Prothesenträger (Preis, Komfort, Stabilität, Optik, Umweltfreundlichkeit und Hautverträglichkeit) wichtig sein können.

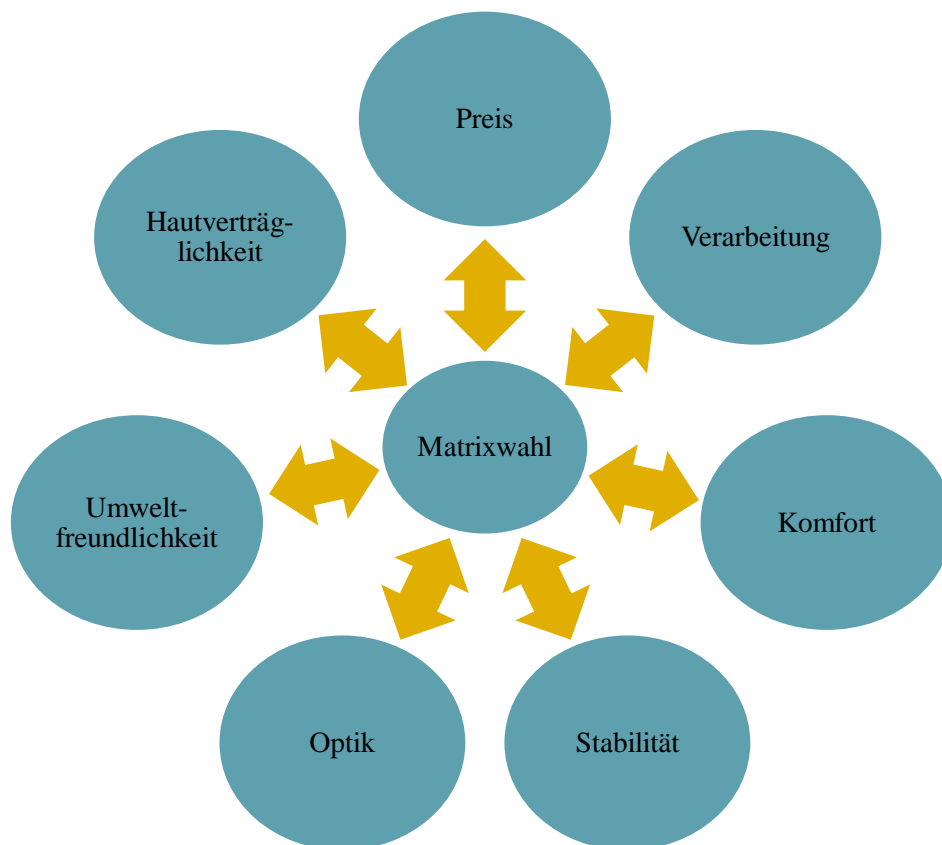


Abbildung 2.9: Kenngrößen bei der Auswahl des Matrixsystems

Zu beachten ist, dass der Prothesenträger direkter Kunde vom Orthopädietechniker ist und somit die Zufriedenheit des Amputierten mit seiner Versorgung auch für den Techniker sehr wichtig ist. Dementsprechend spielt beispielsweise ebenso der Komfort eine wichtige Rolle in der Auswahl des Matrixwerkstoffes für den Hersteller eines Prothesenschafes.

Die Herstellung eines Prothesenschafes erfolgt individuell durch den Orthopädietechniker unter Berücksichtigung der Stumpfdaten des Prothesenträgers.

3 Konzept und Forschungsziel

3.1 Anforderungsanalyse

Basis für die wissenschaftlich begründete Ermittlung der Kenngrößen ist eine konsequente Untersuchung derjenigen Erwartungen und Anforderungen, die ein Anwender (Orthopädietechniker und Prothesenträger) hat. Ausgangspunkt ist die in Abbildung 1.2 genannte Hypothese: Es gibt Anforderungen an einen Prothesenschafter, die bisher nicht erfüllt werden. Im Jahr 2012 wurden zwei strukturiert geplante Online-Befragungen unter Orthopädietechnikern und Prothesenträgern durchgeführt. Diese Umfragen dienen der Ermittlung der Anforderungen und Festlegung der zu untersuchenden Kenngrößen. Folgerichtig stellt die Anforderungsanalyse auf Grundlage der Umfrageergebnisse somit die Voraussetzung für die Durchführung weiterer Entwicklungsschritte dar. Die Kundenbedürfnisse wurden aus dem Gesamtumfang an Kenngrößen aus Abbildung 2.9 formuliert. Wie in Tabelle 3.1 zu erkennen, wird den Kundenanforderungen eine Kenngröße zugeordnet.

Tabelle 3.1: Kenngrößen und dazugehörige Kundenanforderungen

Kenngröße (Interessenvertreter)	Anforderung
Preis (Prothesenträger und Orthopädietechniker)	ein preiswerter Prothesenschaft
Verarbeitung (Orthopädietechniker)	eine einfache, schnelle und geruchlose Herstellung des Prothesenschaftes eine nicht gesundheitsschädliche Herstellung des Prothesenschaftes
Komfort (Prothesenträger)	ein hoher Tragekomfort und eine hohe Haftung des Schaftes am Stumpf ein pflegeleichter Prothesenschaft
Stabilität (Prothesenträger)	eine lange Nutzungsdauer des Prothesenschaftes
Optik (Prothesenträger)	eine gute Optik des Prothesenschaftes
Umweltfreundlichkeit (Prothesenträger und Orthopädietechniker)	ein umweltfreundliches Schaftmaterial
Hautverträglichkeit (Prothesenträger)	ein hautfreundlicher Prothesenschaft

Anforderungen und Kenngrößen lassen sich, gemäß der Hypothese 2 aus Abbildung 1.2 (Es können aus den Anforderungen Kenngrößen definiert werden) einander zuordnen.

Die Randbedingungen der beiden Befragungen sind in Tabelle 3.2 wiedergegeben. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss die Teilnehmeranzahl und die regionale Verteilung berücksichtigt werden. Die Befragung kann daher nicht als repräsentativ angesehen werden und sollte bei weiteren Verwendungen in anderem Kontext kritisch beleuchtet werden.

Tabelle 3.2: Randbedingungen Bedarfsanalyse

	Befragung 1	Befragung 2
Zeitlicher Rahmen	Frühjahr/Sommer 2012	Herbst 2012
Software	KwikSurveys Fa. Problem Free Ltd., Bristol, UK	Q-set®, Fa. Goldecker GmbH, Nittenau, Deutschland
Stichprobeneinheit	2.379	432
Teilnehmer, gesamt	479	268
Teilnehmer, Prothesenträger	306	184
Teilnehmer, Orthopädietechniker	134	60
Teilnehmer, sonstige	39	24
Regionale Verteilung (Summe ergibt durch Rundungen nicht 100 %)	72 % Nordamerika 18 % Europa 11 % Restliche Welt	72 % Nordamerika 21 % Europa 8 % Restliche Welt

Die Einbindung von Kunden entspricht dem Outside-In-Prozess des Open Innovation [55]. Dabei wird externes Wissen in die Produktentwicklung einbezogen. Vorteile der starken Einbindung sind [56]:

- stärkere Beziehungen zum Partner
- besseres Verständnis für Marktbedürfnisse
- weniger Fehler im frühen Entwicklungsprozess (verlässlichere Daten)
- bessere Produktqualität.

Demgegenüber stehen die Nachteile [56, 57]:

- Verlust von Firmenwissen (Know-how) an den Kunden
- Abhängigkeit der Firma vom Kunden

- Firmen sind beschränkt auf lediglich kleine Änderungen (inkrementelle Innovationen)
- Unstimmigkeiten bzgl. des geistigen Eigentums
- starke Abhängigkeit von der Kundensichtweise
- Bedienung eines bloßen Nischenmarktes
- Reibungsverluste
- unterschiedliche Erwartungshaltungen.

Die Anfangs-Stichprobeneinheit von 2.379 Personen wurde größtmöglich gewählt. Je mehr Kunden eingebunden werden, desto größer ist die Qualität, mit der die Kundenanforderungen erfasst werden [58].

Die Einladung zur Teilnahme wurde elektronisch versandt. Dabei wurden die grundsätzlichen Anforderungen an eine Maileinladung berücksichtigt [59–61].

Die zweite Umfrage soll die Ergebnisse der ersten Befragung bestätigen (Plausibilitätsprüfung) sowie weitere Details liefern.

Mittels KANO-Methode [62] wurden vordefinierte Anforderungen, die in Tabelle 3.1 aufgelistet sind, abgefragt. Nachfolgend sind Formulierungsbeispiele für die Anforderung „einfach“ genannt:

- Was würden Sie sagen, wenn die Schaftherstellung einfach ist?
- Was würden Sie sagen, wenn die Schaftherstellung nicht einfach ist?

Als Antwortoptionen standen folgende Aussagen zur Auswahl:

- Das würde mich sehr freuen
- Das setze ich voraus
- Das ist mir egal
- Das könnte ich in Kauf nehmen
- Das würde mich sehr stören

Durch die doppelte Fragestellung ist es möglich, die Anforderungen in Muss-, Soll- und Kann-Eigenschaften einzuteilen. Außerdem können irrelevante Eigenschaften und Eigenschaften, die nicht vorhanden sein dürfen (Rückweisungsmerkmale), herausgefiltert werden.

In weiteren Freitextfeldern wurde die Zufriedenheit der Befragten mit den jeweiligen Eigenschaften indirekt abgefragt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Ergebnisse der ersten Umfrage

Erwartung	Zufrieden (Anforderungen entsprechen den Erwartungen)	Unzufrieden (Anforderungen werden bisher nicht ausreichend erfüllt)
Der Prothesenschaft <u>muss</u> für den Prothesenträger...	...pflegeleicht sein. ...eine hohe Haftung haben.	...hautfreundlich sein. ...einen hohen Tragekomfort haben.
Der Prothesenschaft <u>soll</u> für den Orthopädietechniker...	...umweltfreundlich sein.	
Der Prothesenschaft <u>soll</u> für den Prothesenträger...	...eine lange Nutzungsdauer haben.	
Die Schaftherstellung <u>kann</u> für den Orthopädietechniker...	...einfach sein. ...schnell sein. ...geruchlos sein.	
<u>Irrelevant</u> für den Prothesenträger ist...	...die Umweltfreundlichkeit. ...die Optik.	
<u>Irrelevant</u> für beide Anwender ist...	...der Preis.	

Darüber hinaus dürfen die Ausgangsstoffe für die Herstellung eines Schaftes für den Orthopädietechniker nicht gesundheitsschädlich sein.

In einer kundenorientierten Produktentwicklung sollen die Muss-Eigenschaften erfüllt sein, die Wettbewerbsfähigkeit durch Soll-Eigenschaften erhalten und eine Differenzierung durch Kann-Eigenschaften geschaffen werden [63].

Insbesondere bei Unzufriedenheit der Muss-Eigenschaften ist ein dringender Entwicklungsbedarf gegeben. Darüber hinaus sollten jedoch verschiedene Kombinationen von Produkteigenschaften durchdacht werden [63].

Muss-Ziele sind neben den zwingenden Vorgaben des Kunden auch übergeordnete Ziele oder gesetzliche Anforderungen [64], beispielsweise Biokompatibilitätsanforderungen.

98 % der Befragten stimmten in einer zweiten Umfrage dem interpretierten Ergebnis zu:

- Das Schaftmaterial darf nicht gesundheitsschädlich sein.
- Der Prothesenschaft muss hautfreundlich sein.
- Der Prothesenschaft muss einen hohen Tragekomfort haben.

Darüber hinaus wurde bei einer zweiten Umfrage ermittelt, was genau unter hohem Tragekomfort zu verstehen ist. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass unter Tragekomfort in diesem Zusammenhang die Passgenauigkeit des Schaftes verstanden wird. Im Freitext wurden häufig Worte wie *Passung* oder *angepasst* in Zusammenhang mit dem Prothesenschaft verwendet. Eine schlechte Passgenauigkeit führt unter anderem zu einem schlechten Komfort [65]. Prägnant drückt es ein Befragter zusammenfassend aus: Was nützt mir ein C-Leg oder Genium, wenn der Schaft nicht richtig passt?

Volumenschwankungen, die zu einer ungenügenden Passgenauigkeit führen können, werden bisher nur bedingt ausgeglichen. Unterschiedliche Systeme stehen dafür kommerziell oder im Entwicklungsstadium zur Verfügung (z. B. Schnallensystem: [66]). Ursachen für Volumenänderungen können Vakuumsysteme sein [67, 68]. Vakuumsysteme sind eine Möglichkeit für den sicheren Halt einer Prothese am Stumpf (z. B. aktive Unterdrucksysteme mit Pumpen).

Die bisher verwendeten klassischen Systeme (Definitivschäfte aus Faserverbundwerkstoffen bzw. Testschäfte aus Thermoplasten) können die Anforderungen nur teilweise erfüllen.

Duomere Definitivschäfte mit Kohlenstofffasern sind bei der Verarbeitung gesundheitsschädlich. Sicherheitshinweise bei der Verarbeitung der einzelnen Komponenten müssen beachtet werden, wie beispielsweise die Verwendung von Schutzkleidung oder Absaugen. Die Passgenauigkeit des Schaftes kann, da es sich um

Duromere handelt, nicht verändert werden. Eine nachträgliche Umformung und Anpassung der Schäfte ist nicht möglich.

Mit Hinblick auf die Gesundheit sind thermoplastische Testschäfte während der Verarbeitung im Vergleich zu duromeren Harzsystemen weniger kritisch. Darüber hinaus kann die Passgenauigkeit der Produkte durch mehrmaliges Umformen gewährleistet werden. Da Testschäfte nicht faserverstärkt sind, werden diese Systeme nur für einen kurzen begrenzten Zeitraum eingesetzt. Eine längere Verwendung, wie bei Definitivschäften, ist aufgrund der schlechten mechanischen Eigenschaften nicht möglich.

Eine ausreichende Hautfreundlichkeit im Sinne der grundlegenden Anforderungen an Medizinprodukte sollte bei allen Materialien sichergestellt sein.

Strategisch kann dieses systematische Vorgehen dazu genutzt werden, um zukünftig schnell und zielführend neue Materialien zu bewerten. Vergleichende Betrachtungen sowie ein hoher Erkenntnisgewinn können als Wettbewerbsvorteil genutzt werden. Die zielführende Planung einer Produktentwicklung legt den Grundstein einer strategischen Vorgehensweise und ist daher ein wichtiger Aspekt einer innovationsgetriebenen Branche. Neben Neuentwicklungen als Ausbau einer Innovationsführerschaft können ebenfalls Betrachtungen zum Stand der Technik, auch aus anderen Branchen, zu neuen Produkten führen.

<p>Prothesenträger sind mit (1) dem Komfort und (2) der Hautfreundlichkeit ihres Prothesenschaftes nicht zufrieden. Für den Orthopädietechniker darf das Schaftmaterial während der Verarbeitung (3) nicht gesundheitsschädlich sein. Diese drei wichtigen Anforderungen sollten bei einer systematischen und zielgerichteten Entwicklung berücksichtigt werden.</p>
--

3.2 Design/Bauweise

Analog zu den Erkenntnissen aus Kapitel 3.1 soll ein neues Schaftsystem/Schaftmaterial gefunden werden, welches für den Anwender die wichtigsten drei Kriterien, (1) Komfort, (2) Hautfreundlichkeit und (3) nicht gesundheitsschädlich, erfüllt. Um das System insbesondere für den Orthopädietechniker attraktiv zu machen, sollte der Schaft darüber hinaus schnell, einfach und ohne Geruchsbelästigung herzustellen sein. Das Interesse für ein neues Material muss gerade auch bei dem Orthopädietechniker geweckt werden, da die Auswahl des Materials bei ihm liegt.

Somit sind die zu untersuchenden Anforderungen definiert.

In Abbildung 3.1 findet sich eine Darstellung, wie bei der Erfassung einer konkreten Entwicklungsidee vorgegangen werden kann.

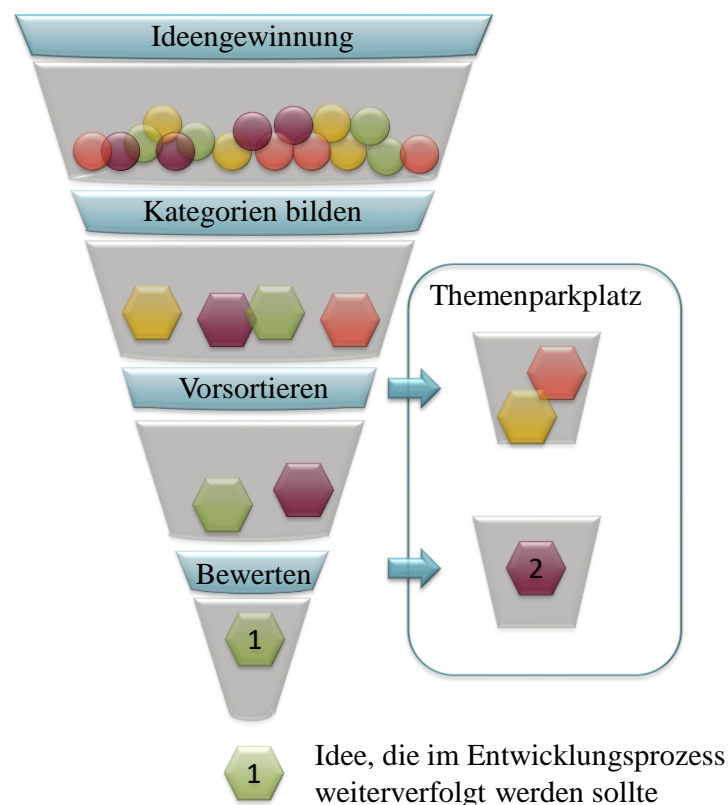


Abbildung 3.1: Ablaufschema zur Generierung einer Entwicklungsidee

Die Ideengenerierung kann mittels Techniken wie dem Brainstorming erfolgen. Eine Übersicht verschiedener Techniken bietet die Literatur von Geschka [69, 70]. Bei der

anschließenden Kategorienbildung sollten Ideen zusammengefasst und übergeordnete Gruppen gebildet werden. Ferner sind die gebildeten Kategorien zu prüfen, ob K.o.-Kriterien wie die folgenden vorliegen:

- Sind Ideen bereits als kommerzielle Produkte auf dem Markt verfügbar oder patentrechtlich geschützt?
- Ist die technische Umsetzung innerhalb des Entwicklungszeitraumes zu realisieren?
- Steht das Marketing hinter der Produktidee?

Ist die erste Frage mit „Ja“ und/oder eine der letzten beiden Fragen mit „Nein“ zu beantworten, sollte diese Idee auf den Themenparkplatz. Durch diese Herangehensweise wird das Eintreten eines kommerziellen Erfolges erhöht. Die technische Produktentwicklung (Was ist möglich?) ist somit direkt an den wirtschaftlichen Nutzen (Was ist nötig?) geknüpft.

Anschließend werden die verbleibenden Ideen bewertet. Hierfür kann es hilfreich sein, die verschiedenen Alternativen hinsichtlich vordefinierter Kriterien zu bewerten. Als solche werden die in der Bedarfsanalyse ermittelten Anforderungen verwendet. Ablehnungskriterien zur Bewertung der Konzepte sind:

- Volumenausgleich zu gering
- Kein Volumenausgleich möglich
- Wenig innovativ
- Technische Realisierbarkeit schwierig
- nur 2 Zustände/Konturen möglich.

Steht nach Vorsortierung und Bewertung mehr als ein Konzept zur Verfügung, müssen weitere Kriterien gefunden werden, um eine Auswahl zu treffen. Dies kann beispielsweise die Unterstützungskraft verschiedener Managementbereiche sein. Die Entwicklungsidee eines thermoplastisch faserverstärkten Vorformlings erfüllt die in der Bedarfsanalyse ermittelten Anforderungen am stärksten. Dennoch beinhaltet auch diese Entwicklung, wie nahezu alle Produktentwicklungen, Risiken. Diese Risiken sind nachfolgend ihrer Priorität nach geordnet (Eintrittswahrscheinlichkeit und Schadenshöhe):

- Zusammenarbeit mit dem Entwicklungspartner (z. B. die Zusammenarbeit wird vor Zielerreichung vom Entwicklungspartner beendet)
- Marktdaten (z. B. die prognostizierten Mengen sind falsch, da zu wenige Marktdaten zur Verfügung stehen)
- Lastenheft (z. B. die Anforderungen im Lastenheft werden nicht erreicht)
- Anforderungen (z. B. Anforderungen sind nicht repräsentativ und basieren nur auf dem Markt USA)

Das Konzept zu dieser Entwicklungsidee ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

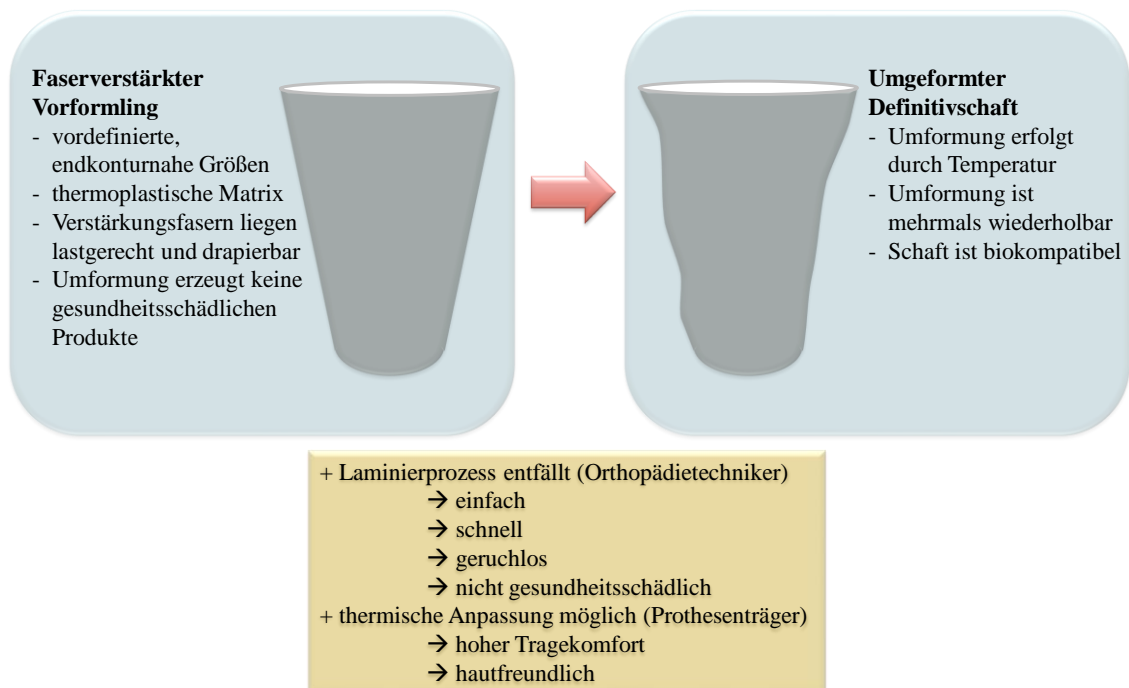


Abbildung 3.2: Entwicklungskonzept für die Herstellung eines umformbaren Definitivschafes aus einem Vorformling

Die Entwicklung erfolgt in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 2221 [71]. Der darin betrachtete Problemlösungsprozess beschreibt das generelle Vorgehen während eines Entwicklungsprozesses. Die in Abbildung 3.2 genannten Anforderungen stellen somit einen Teil der Systemvorstudie (Konkretisierung der Aufgabenstellung) sowie der Systementwicklung (Produktidee) dar.

Als Matrixmaterial sollte ein thermisch verformbarer Kunststoff verwendet werden. Eine interessante Neuentwicklung stellen dabei die in Kapitel 2.1.1 kurz erwähnten reversibel chemisch vernetzten Duromere dar. Gegenüber den bisher verwendeten

Systemen (Stand der Technik), bieten die reversibel vernetzten Duomere interessante Vorteile. Nachträgliche thermoplastische Verformungen, wie sie bereits von Thermoplasten bekannt sind, können mit etablierten Prozesstechniken der Faserverbundtechnik kombiniert werden. Prinzipiell ist es dadurch möglich, den Stand der Technik beizubehalten und ohne Einschränkungen eine Erweiterung der Material- und Prozesseigenschaften zu erhalten.

Für die Realisierung der Entwicklungsidee konnte der Industriepartner Evonik Industries (Evonik) gewonnen werden. Die strategische Innovationsabteilung von Evonik, genannt Creavis, stellt das Matrixmaterial auf Grundlage eines vorher definierten Lastenheftes zur Verfügung. Ausgangspunkt bilden verschiedene bereits veröffentlichte Patente von Evonik wie [72] oder [73]. Eine Betrachtung des Materials in Fachartikeln fokussiert sich auf Polymer-Dispersionen [74]. Die Entscheidung zur Entwicklung eines Reaktivsystems für die Herstellung von faserverstärkten Bauteilen basiert auf folgenden Grundlagen und Kriterien:

- Entwicklungsaufwand Harz
- Entwicklungsaufwand Schaftherstellung
- Modifizierbarkeit/Weiterentwicklungspotenzial
- Fertigungskosten
- Gefahr des Wettbewerbs
- Sicherheit
- Umwelt
- Qualitätsaspekte

Das Prinzip einer reversiblen chemischen Vernetzung ist in Abbildung 3.3 veranschaulicht.

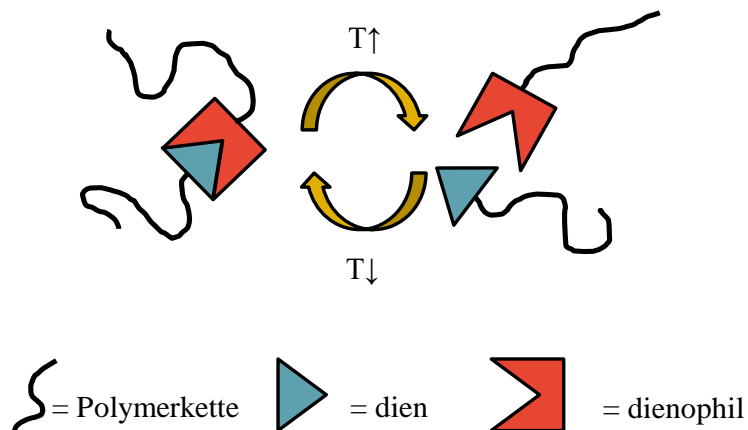


Abbildung 3.3: Prinzip der reversiblen chemischen Vernetzung durch Diels-Alder/Retro-Diels-Alder Reaktionen, Vergleiche: [24]

Das Diels-Alder-Addukt kann durch Temperaturerhöhung zerfallen (Retro-Diels-Alder Reaktion). Bei Temperatursenkung findet die reversible Diels-Alder Reaktion statt und das Diels-Alder-Addukt entsteht. Das Addukt bildet die Vernetzung zwischen den Polymerketten. Das mechanische Verhalten von Diels-Alder basierten Polymeren bei Raumtemperatur gleicht dem von vernetzten Polymersystemen [75]. Deshalb kann von einem reversibel vernetzten Duomer gesprochen werden.

Neben der bisher betrachteten Interessengruppe der Orthopädietechniker und Prothesenträger existieren weitere wie beispielsweise Krankenkassen und Ärzte. Eine Übersicht der verschiedenen Stakeholder im Bereich Medizintechnik findet sich in der Literatur [76]. Gemäß Abbildung 3.4 können sich Anforderungen verschiedener Interessengruppen überschneiden.

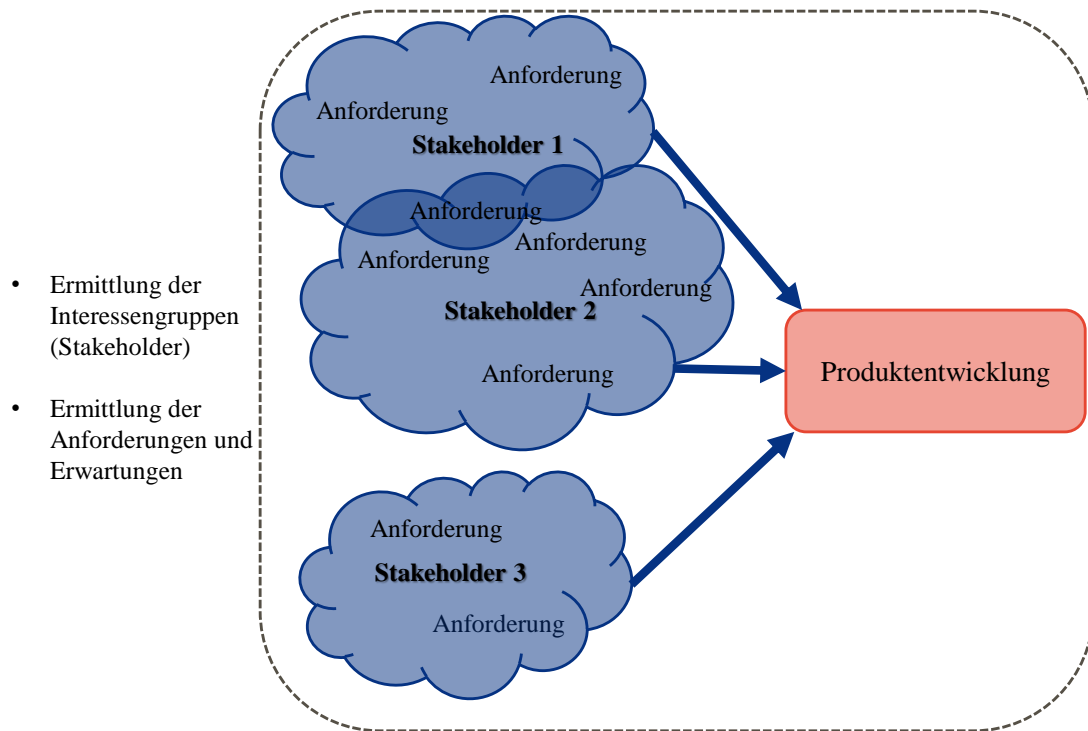


Abbildung 3.4: Stakeholdereinbindung in den Entwicklungsprozess

Aus den ermittelten Anforderungen und Kenngrößen werden gemäß der in Abbildung 1.2 genannten Hypothese 3 (Aus den Kenngrößen lassen sich Prüfmethode(n) definieren.) Messmethoden definiert. Tabelle 3.4 stellt einen Auszug aus dem Lastenheft dar. Das vollständige Lastenheft berücksichtigt alle Anforderungen (Muss, Kann, Soll, Irrelevant und Rückweisungsmerkmale) sowie die Betrachtung von verschiedenen Interessengruppen.

Tabelle 3.4: Vereinfachtes Lastenheft (Auszug)

Gewichtung	Kenngröße	Messmethode	Spezifikation
Prozesstechnische Kriterien (Marktanforderungen, Marketinganforderung)			
Soll	Verarbeitung	Viskosimeter	vergleichbar mit Standard-Harzen
Soll		-	keine Gefahrensymbole im Sicherheitsdatenblatt
Anwendungsbezogene Kriterien (Marktanforderungen, Marketinganforderung)			
Muss	Komfort	Rheometer (Umformbarkeit)	vergleichbar mit Standard-Thermoplast PA 12
Soll/Kann	Optik	Spektralphotometer	vergleichbar mit Standard-Harzen
Irrelevant	Umweltfreundlichkeit	-	-
Mechanische Kriterien (Qualitätsanforderung, Marktanforderung)			
Soll	Stabilität	Zugversuch Schlagzähigkeit dynamisch-mechanische Analyse (DMA) Interlaminare Scherfestigkeit (ILS)	vergleichbar mit Standard-Harzen
Gesetzliche Kriterien (Qualitätsanforderung)			
Muss	Hautfreundlichkeit	Zytotoxizität	< 30 % Wachstumshemmung

Das vollständige Lastenheft (Anforderungsliste) ist sehr umfangreich und weist einen größeren Umfang als die in Tabelle 3.4 genannten Methoden auf [77]. Die ausgewählten Anforderungen, Messmethoden und Kenngrößen verdeutlichen die Vorgehensweise bei einer Produktentwicklung und können auf alle anderen Anforderungen übertragen werden.

Die quantitative Ermittlung der Spezifikationen erfolgt im Rahmen der Entwicklung, sofern die Daten nicht bekannt sind. Minimal- bzw. Optimalwerte der Referenzen können in Kapitel 6.1 bzw. zusammenfassend in Tabelle 6.8 nachvollzogen werden.

Darüber hinaus sollten bei einer Produktentwicklung die Anforderungen ständig kritisch hinterfragt und gegebenenfalls überarbeitet werden (z. B. aufgrund einer neuen Gesetzeslage).

Das Lastenheft unterscheidet darüber hinaus Muss-, Soll- und Kann-Anforderungen, wie es auch bereits durch die Anforderungsanalyse getan wurde (Kapitel 3.1).

Dabei werden die Mussanforderungen gemäß der Befragung definiert: hoher Tragekomfort als Ziel des Projektes und die gesetzlich geforderte Hautfreundlichkeit (Biokompatibilität). Beide Kriterien sind jeweils von 47 % der befragten Prothesenträger als Mussanforderung bewertet worden.

Als Sollanforderungen werden die Verarbeitung, Stabilität und die Optik (Eigenfarbe) definiert. Im Vergleich zu der Anforderungsanalyse wurden die Merkmale Verarbeitung und Optik im Lastenheft höher priorisiert. Die Umfrage zur Ermittlung der Anforderungen wurde unter den Interessengruppen Orthopädietechniker und Prothesenträger durchgeführt. Wie bereits erwähnt gibt es weitere Interessengruppen, die einen Einfluss auf die Priorität der Eigenschaften haben. Beispielsweise wurde die Eigenschaft Verarbeitung von den Interessengruppen Produktmanagement und Entwicklung stärker gewichtet als von den Orthopädietechnikern. Ein Grund dafür ist, dass die spätere Akzeptanz eines neuen Produktes erhöht wird, wenn es eine ähnliche Optik besitzt wie die Standardsysteme.

Als Kann-Anforderung soll repräsentativ die Optik (Transparenz) genannt werden, die jedoch während der Befragung als irrelevant bewertet wurde.

Die Umweltfreundlichkeit des Schaftes wird im Rahmen des Lastenheftes als irrelevant betrachtet und deshalb nicht weiterverfolgt. Prothesenträger sehen die Umweltfreundlichkeit des Endproduktes gemäß der Umfrage als unwichtig an. Zu beachten ist, dass 72 % der Befragten aus Nordamerika stammen. 54 % der Prothesenträger aus Nordamerika empfinden die Umweltfreundlichkeit des Endproduktes als irrelevant. Für Westeuropa sind es hingegen nur 41 %.

Der Preis wird nicht im Rahmen des Lastenheftes thematisiert, sondern mit Hilfe eines Controlling Tools. Dabei werden unter anderem die geplanten Umsätze und die

maximalen Herstellkosten ermittelt. Neben den Material- und Fertigungskosten werden dabei auch die Entwicklungskosten berücksichtigt.

Ziel ist die Entwicklung eines thermisch verformbaren, faserverstärkten Prothesenschaftes als Vorformling. Die dabei zu untersuchenden Kenngrößen werden aus einer Anforderungsanalyse generiert.

4 Wissenschaftliche Vorgehensweise

4.1 Materialien

Das folgende Kapitel betrachtet die Materialien, die für die Charakterisierung verwendet werden. Prinzipielle Bemerkungen zum Stand der Technik finden sich in Kapitel 2. Aufbauend auf diesen Grundlagen können im nachfolgenden die spezifisch verwendeten Materialcharakteristika nachvollzogen werden.

Das Standardharz Orthocryl[®] Laminierharz (Kennzeichen: 617H19, Fa. Otto Bock HealthCare GmbH) wird als ein Referenz-Matrixsystem genutzt. Die radikalische Polymerisation startet durch die Zugabe vom BPO-Initiator (Kennzeichen: 617P37, Fa. Otto Bock HealthCare GmbH). Das Mischungsverhältnis Harz zu Initiator beträgt 100:1, 100:2 und 100:3 Gewichtsprozent. Außerdem wird der Fall einer starken Überdosierung betrachtet (Mischungsverhältnis 100:6). Den Anteil Harz zu Initiator kann der Orthopädietechniker in Abhängigkeit seiner Präferenzen wählen. Die Einwaage der Komponente Harz erfolgt üblicherweise in 50 g Schritten sowie in 1 g Schritten bei der Initiatorkomponente. Daher sind keine exakten Dosierungen möglich und eine Grenzwertbetrachtung (Überdosierung) ist sinnvoll. Weitere Informationen zum Standardmatrixsystem Thermoplast finden sich in Kapitel 2.1.2.

Als ein weiteres Referenz-Matrixsystem wird ein Araldit[®]-Gießharz (Kennzeichen: 617H4, Fa. Otto Bock HealthCare GmbH) genutzt. Das Mischungsverhältnis Harz zu Härter für Araldit[®]-Gießharz (Kennzeichen: 617P3, Fa. Otto Bock HealthCare GmbH) beträgt 100:20 Gewichtsprozent. Dieses Mischungsverhältnis kann durch den Orthopädietechniker, da ihm geeignete Messhilfsmittel zur Verfügung stehen, eingehalten werden. Weitere Informationen zum Standardmatrixsystem Duomer finden sich in Kapitel 2.1.1.

Die verwendeten Referenzharzsysteme werden sowohl im ungetemperten Zustand (Anwendungsfall) als auch mit einer definierten Temperatur (wissenschaftliche Betrachtung) getestet. Der Anwendungsfall stellt dabei die Fertigung in einer

orthopädischen Werkstatt dar. Um das maximale Materialpotenzial zu ermitteln, wird eine Temperung durchgeführt. Dadurch kann außerdem eine Aussage darüber getroffen werden, wie hoch der Erfüllungsgrad des Materialpotenzials durch die Herstellung bei einem Orthopädietechniker ist.

Die zu vergleichenden Harzsysteme von Evonik tragen die Bezeichnung AP 15.01 PI sowie eine fortlaufende Nummer. Die Polymerisation wird ebenfalls durch Zugabe des BPO-Initiators gestartet. Das Mischungsverhältnis beträgt 100:1 Gewichtsprozent (Empfehlung des Herstellers). Als Reinharz werden die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Harze getestet. Die Anzahl der Pluszeichen ermöglicht einen Vergleich der Quantität der verwendeten Komponenten. Je mehr Pluszeichen genannt werden, desto höher ist die Konzentration der genannten Komponente. Kein Pluszeichen im Weichmacheranteil bedeutet, dass kein Weichmacher bei diesen Harzsystemen verwendet wurde.

Tabelle 4.1: Composite 2.0 Harzsysteme (Neuentwicklungen)

	PI84	PI99	PI116	PI130	PI134	PI137
Verdickerpolymer	++	+		++		
Schlagzähigkeitspolymer	+					
Weichmacher	+					
Regler	+++	++		+		++
Vernetzer	++	+++		+		
Überschuss Furfurylmethacrylat	++		+++	++	+	

Alle verwendeten Harze enthalten ein Schlagzähigkeitspolymer in gleicher Konzentration, basieren auf demselben Polymer und verwenden das gleiche funktionelle Monomer. Die hergestellten Polymerproben werden ungetempert getestet.

Die verwendeten Armierungsmaterialien basieren auf den in Tabelle 2.5 genannten Bindungsarten. Dabei wird jedoch auf die Verwendung eines Carbonfaser-Flechtschlauches verzichtet, da die Faserorientierung im Endprodukt nicht definiert ist. Die Orientierung der Fasern ist maßgeblich von Umfang und Geometrie des Schaftes abhängig und erfolgt somit nicht lastgerecht. Der Faserwinkel ändert sich ohne Betrachtung des Umfanges von Stumpf und Flechtschlauch undefiniert, sodass nicht das volle Potenzial der Fasern ausgenutzt werden kann. Dennoch werden Flechtschläuche

aufgrund der hervorragenden Drapierbarkeit gerne verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Fasermaterialien sind zusammenfassend in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Tabelle 4.2: Fasermaterialien zur Herstellung von Composite-Proben

Bezeichnung	Kennzeichen (Otto Bock HealthCare GmbH)
DACRON®-Filz (D)	616G6
Perlon®-Trikotschlauch	623T3
Carbonfaser-Gewebeband	616B1 (seit 2016: 616H10)
Carbonfaser-Gewebe	616G12

Für Rheometermessungen werden Thermoplaste als Referenzmuster verwendet. Faserverstärkte Thermoplaste bieten bereits die Möglichkeit einer nachträglichen thermischen Umformung eines faserverstärkten Bauteils. PA 12 wird als Matrix für Organobleche in der Orthopädietechnik verwendet. ELIUM®150 wird von der Fa. Arkema ebenfalls als thermoplastische Matrix für Faser-Matrix-Halbzeuge angeboten. Die Umformviskosität des PA 12 Musters wird als Orientierungswert für die Bewertung aller anderen Systeme verwendet, da diese Matrix ein etabliertes Material für thermoplastische Composite darstellt. Die Eigenschaften der beiden Matrixwerkstoffe sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Eigenschaften PA 12 und ELIUM[®] 150

Bezeichnung	PA 12 [78]	ELIUM [®] 150
Handelsname	RILSAMID [®] AMN-0 TLD	ELIUM [®] 150
Hersteller	Arkema [78, 79]	Arkema [80]
Dichte [g/cm ³] ISO 1183	1,02 [78, 79]	-
Schmelztemperatur [°C] ISO 11357	178 [78, 79]	keine Kristallitschmelztemperatur, da amorpher Thermoplast
Zugfestigkeit σ_M [MPa] ISO 527	64 [78]	76 [80]
E-Modul [MPa] ISO 527-1/-2	1.450 (trocken) 1.170 (konditioniert) [79]	3.300 [80]
Schlagzähigkeit [kJ/m ²] ISO 179/1eA	9 (23 °C, konditioniert) [78, 79]	-

Die Herstellung der PA 12 Muster erfolgt in der Spritzgussabteilung der Otto Bock HealthCare GmbH.

Die Viskosität der PA 12-Schmelze ist stark von der gewählten Schergeschwindigkeit und Temperatur abhängig. Bei einer Schergeschwindigkeit von 10/s beträgt die Viskosität zwischen 100 bis 1000 Pa·s oberhalb der Schmelztemperatur [79]. Der Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit und Viskosität ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

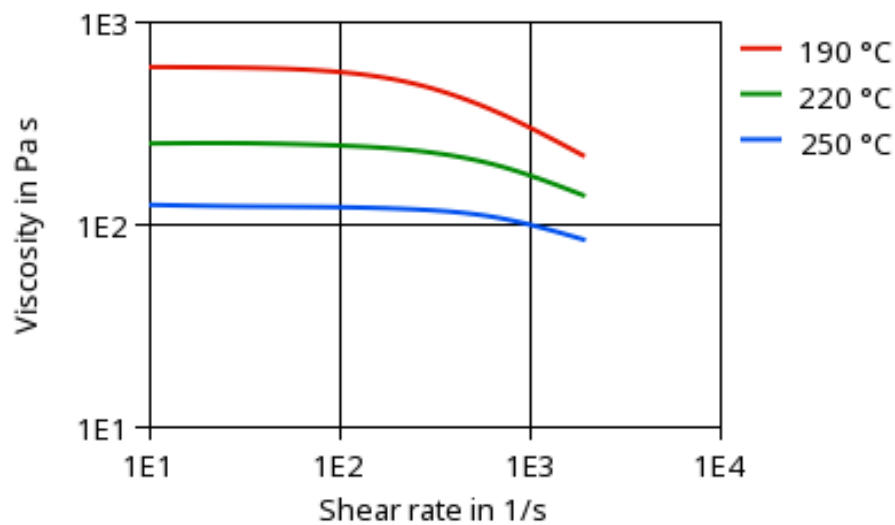


Abbildung 4.1: Viskosität in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit von PA 12 bei unterschiedlichen Temperaturen [79]

Hohe Temperaturen führen zu niedrigen Viskositäten. Außerdem sinkt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit. Dieses Charakteristikum nennt sich Strukturviskosität. Durch die Scherung können sich die Polymerketten im Thermoplast entschlafen und gleiten demzufolge einfach aneinander vorbei. Diese Eigenschaft ist besonders bei der Verarbeitung im Extrusionsverfahren oder Spritzguss vorteilhaft.

Für die spätere Umformung des Vorformlings nach Abbildung 3.2 spielt die Strukturviskosität eine untergeordnete Rolle, da hohe Scherbeanspruchungen nicht definiert eingebracht werden können. Alle rheologischen Untersuchungen finden daher als Vergleichsmessung bei konstant niedriger Scherung statt (1 rad/s). Es wird folglich die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Zielgröße für die hier betrachteten Polymere ist, wie in Tabelle 3.4 genannt, die Viskosität von PA 12. Dabei sollte jedoch die benötigte Temperatur zum Erreichen dieser Viskosität deutlich unterhalb von 200 °C liegen, da die Ausstattung der Orthopädietechnikwerkstätten höhere Temperaturen nicht überall zulassen.

Darüber hinaus wird das Material ELIUM® 150 von Arkema als Vergleichsmaterial für die Bestimmung der rheologischen Eigenschaften verwendet. Dieses lässt sich analog zum Standardharz Orthocryl® Laminierharz verarbeiten. Es kann der gleiche Initiator verwendet werden. Angaben zu einem Viskositätsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur sind in der Literatur nicht zu finden.

Als Matrixmaterialien werden Standardmaterialien (Thermoplaste und Duromere) mit einem neuartigen Harzsystem (AP 15.01) verglichen.

4.2 Methoden

Nachfolgend wird die Hypothese aus Abbildung 1.2, aus diesen Kenngrößen lassen sich Prüfmethode formulieren, überprüft. Dabei werden sowohl Methoden zur Musterherstellung als auch zur Charakterisierung dieser Kenngrößen betrachtet.

Zur Herstellung der Muster kann auf bereits etablierte Verfahren zurückgegriffen werden. Die Herstellung der Composite-Muster erfolgt über ein modifiziertes Vakuum-Verfahren, welches der Schaftherstellung (siehe Kapitel 2.4) ähnelt.

Die Charakterisierung der Proben erfolgt anhand von Reinharzproben und Faserverbundproben. Die Auswahl der Methoden entstammt dem Lastenheft. Dabei weist das Lastenheft jedoch einen großen Umfang auf, der im Rahmen dieser wissenschaftlichen Untersuchung nicht abgebildet wird. Für die Auswahl eines geeigneten Systems sind die in dieser Arbeit betrachteten Eigenschaften ausreichend. Eine weitere Selektierung sowie Feincharakterisierung geeigneter Systeme kann anhand weiterer Charakterisierungsmethoden erfolgen. Umfang und Grad der Untersuchungen sollten hinsichtlich eines angemessenen Kosten-Nutzen-Verhältnisses ausgewählt werden.

Eine Übersichtsdarstellung der verwendeten Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden kann in Abbildung 4.2 nachvollzogen werden.

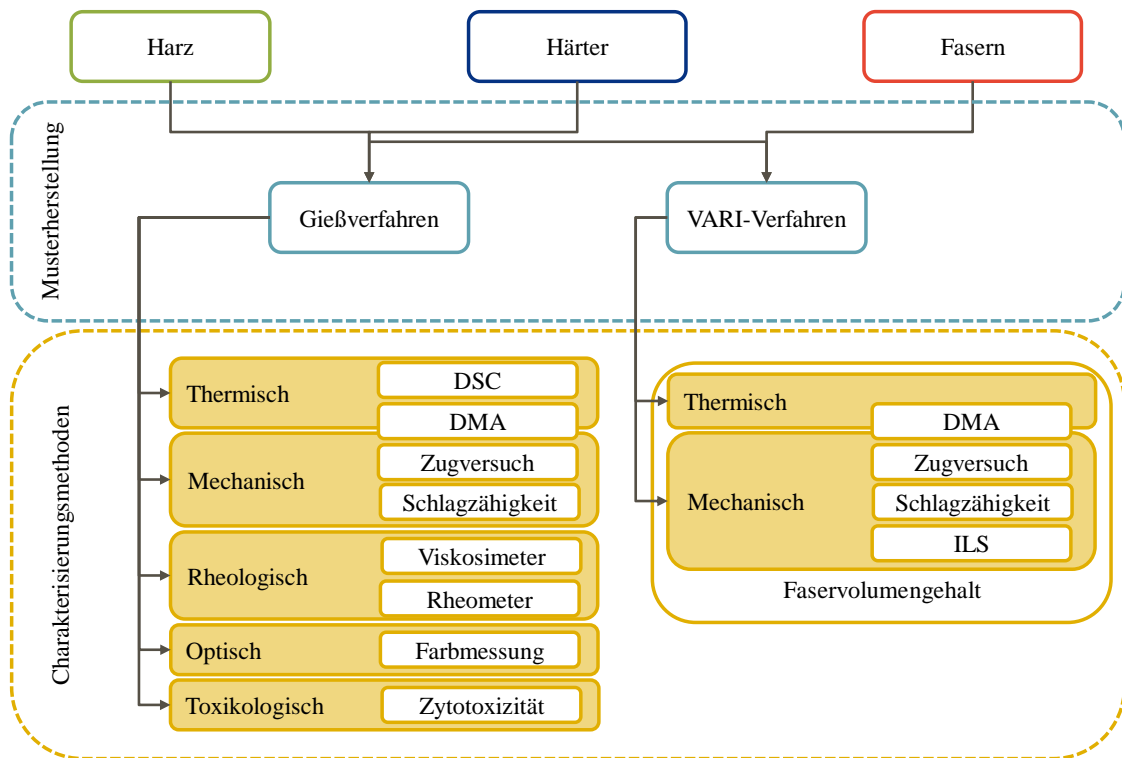


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der verwendeten Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

Die Herstellung der Muster erfolgt in Anlehnung an bereits bekannte Herstellungsverfahren. Die Charakterisierungsmethoden leiten sich aus den Anforderungen im Lastenheft ab.

4.2.1 Musterherstellung

Die Herstellung der Reinharzproben für die Untersuchung der thermischen sowie mechanischen Eigenschaften, dynamisch-mechanischen Eigenschaften, der Farbe und Opazität sowie der Biokompatibilität erfolgt im Gießverfahren bei Raumtemperatur. Dabei wird, wie in Abbildung 4.3 veranschaulicht, das reaktive Harz zwischen zwei mit Teflon beschichtete Platten gegossen. Als Abstandhalter (und somit Probendicke) wird eine 3,5 mm dicke Nitrilkautschuk-Rundschnur verwendet. Beide Platten sind mit Klemmen fixiert.

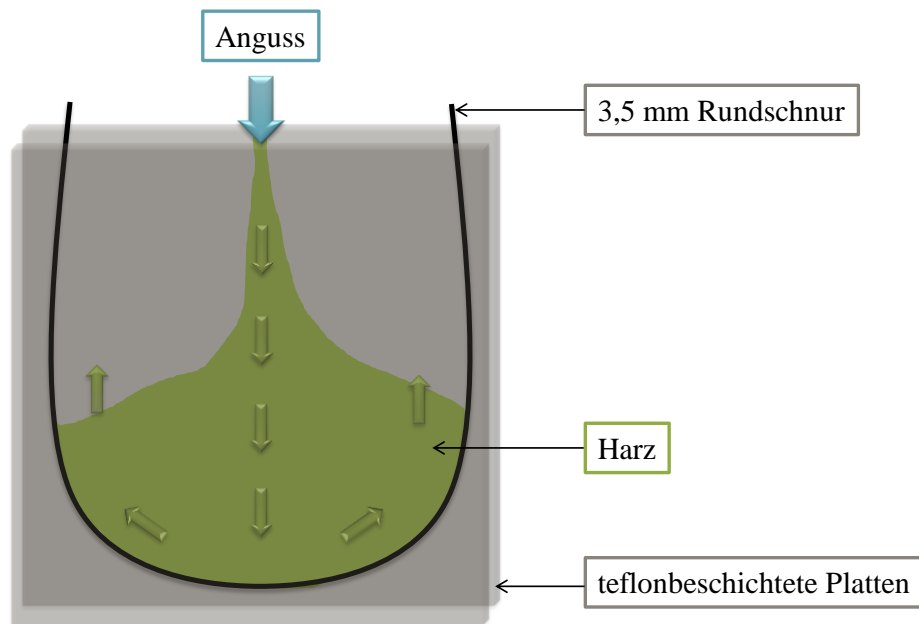


Abbildung 4.3: Herstellung von Musterplatten aus unverstärktem Harz

Es kommt, wie in Abbildung 4.4 zu erkennen, nicht zu einer Blasenbildung, Voraussetzung dafür ist eine gleichmäßige und langsame Befüllung der Platte. Dennoch sollte darauf geachtet werden, dass Probekörper nicht direkt aus Randbereichen verwendet werden. Dieser kann Reste der Rundschnur enthalten.

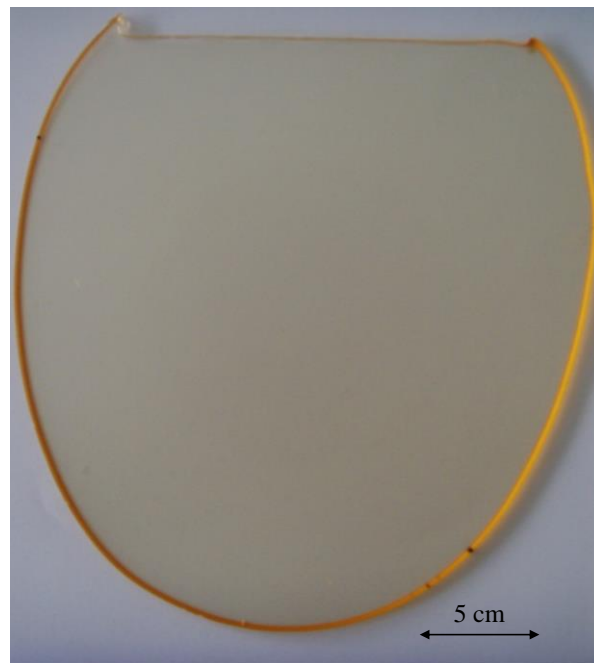


Abbildung 4.4: Beispiel einer Musterplatte aus Orthocryl[®] Laminierharz

Die Herstellung der Probekörper erfolgt durch Fräsen in der Entwicklungswerkstatt bei der Otto Bock HealthCare GmbH, siehe Tabelle 4.4. Bei der Bearbeitung wird kein Wasser oder Kühlmittel verwendet.

Tabelle 4.4: Parameter des Fräsens von Reinharz-Probekörpern

Parameter	Wert
Drehzahl n	3.000 1/min
Vorschubgeschwindigkeit	200 mm/min
Werkzeug	Hartmetallfräser (Fa. Walter Prototyp), 4 mm Durchmesser, 3 Schneiden
Zustelltiefe	halbe Materialdicke

Die Abmaße der Probekörper sind in Anlehnung an die im anschließenden Kapitel 4.2.2 genannten Methoden festgelegt. Eine Übersicht der Abmaße ist in Tabelle 4.5 wiedergegeben.

Tabelle 4.5: Probekörpermaße Reinharzproben

Methode	Abmaße [mm]
Schlagzähigkeit	10 x 80 (Charpy ohne Kerbe)
σ_M	1B-Probekörper
E-Modul	1B-Probekörper
DMA	10 x 30
Farbe/Opazität	Durchmesser: 30

Reinharzproben für Viskosimeter und Rheometer werden als Flüssigproben getestet.

Die Herstellung der faserverstärkten Musterplatten erfolgt mittels VARI-Verfahren, analog zur beschriebenen Schaftherstellung in Kapitel 2.4. Dabei werden die Verstärkungstextilien zwischen einem Polyvinylalkohol-Folienschlauch drapiert, siehe Abbildung 4.5. Die Fixierung der Lagen erfolgt durch ein doppelseitiges Polyvinylchlorid-Klebeband. Das Klebeband wird nur in Bereichen verwendet, in denen

keine Probekörper entnommen werden. Das Klebeband ist unlöslich im Acrylharz und wirkt somit bei Verwendung wie eine Trennschicht.

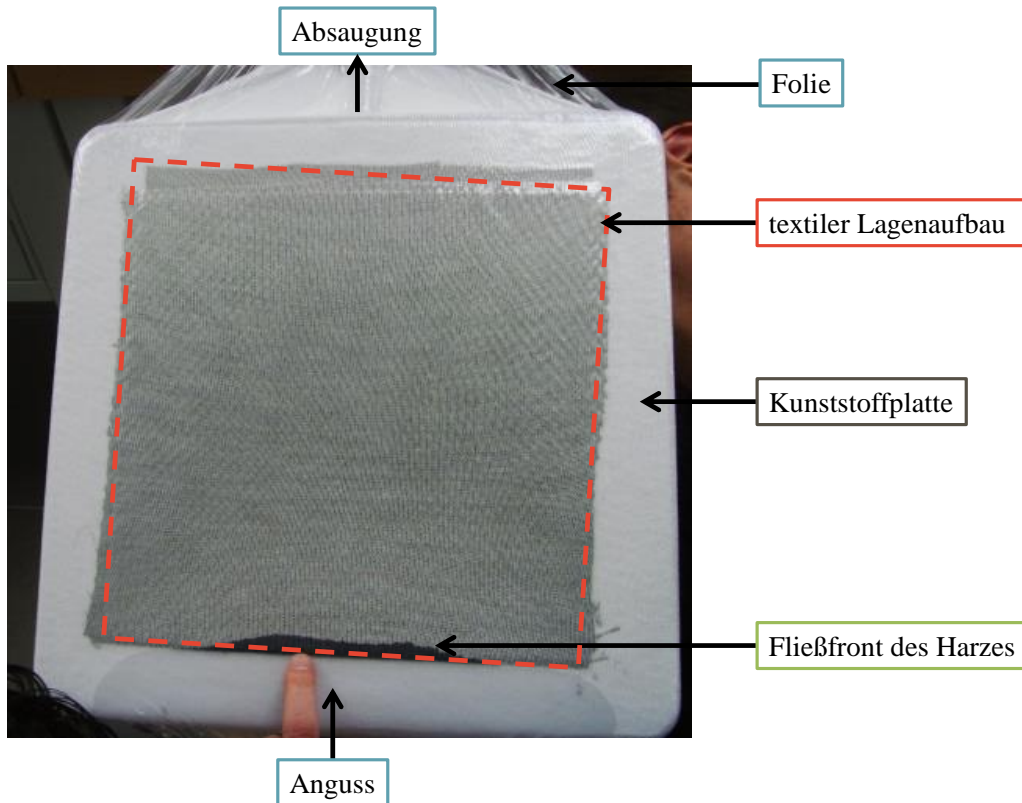


Abbildung 4.5: Herstellung von verstärkten Musterplatten (Composite-Proben)

Der Perlon®-Trikotschlauch verzieht sich durch das Überziehen leicht. Da dieses Material jedoch nicht zur Verstärkung beiträgt, kann dieser Verzug als vernachlässigbar betrachtet werden.

Die Beurteilung der Qualität einer Musterplatte erfolgt optisch. Probekörper oder Musterplatten werden für die Materialcharakterisierung nicht verwendet, wenn sie visuell:

- Lufteinschlüsse,
- nicht imprägnierte Fasern (trockene Stellen) oder
- Delaminationen (durch nachträgliche Bearbeitungsschritte) besitzen.

Durch Berücksichtigung gezielter Lagenaufbauten können verschiedene Armierungspläne miteinander verglichen werden. Die Herstellung der verschiedenen Probengeometrien erfolgt über Wasserstrahlschneiden durch einen externen

Dienstleister (Fa. Dick & Dick Laserschneid- und Systemtechnik GmbH, Dingelstädt). Die Probekörpergeometrien sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Tabelle 4.6: Probekörpermaße Compositeproben

Methode	Abmaße (Breite x Höhe) [mm]
Schlagzähigkeit	10 x 50 (Charpy ohne Kerbe)
σ_M	25 x 250
E-Modul	25 x 250
DMA	10 x 30
ILS	10 x 20

Für den Lagenaufbau werden als Grundlage repräsentative Standardarmierungspläne aus der Orthopädietechnik verwendet (ohne Flechtschlauch). Es werden die für den Anwender typischen Materialien und Prozesse genutzt.

Der verwendete Lagenaufbau stellt einen lastgerechten Aufbau für Prothesenschäfte dar. Gestützt wird diese Aussage durch theoretische Berechnungen. Die Bedeutung dieser Betrachtungen im Kontext der systematischen Vorgehensweise kann als grundlegende Vorüberlegung zur Definition der Probekörper angesehen werden. Analysen der Verformung und der maximalen Hauptspannung mittels Finite-Elemente-Methode (FEM) zeigen die Notwendigkeit einer Faserverstärkung. Grundlage für die durchgeführten Berechnungen ist die Verwendung der klassischen Laminattheorie zur Berechnung einer Steifigkeitsmatrix. Abbildung 4.6 legt dar, dass hohe Verschiebungen (> 6 mm) über nahezu der gesamten Schaftfläche auftreten, wenn keine Fasern verwendet werden.

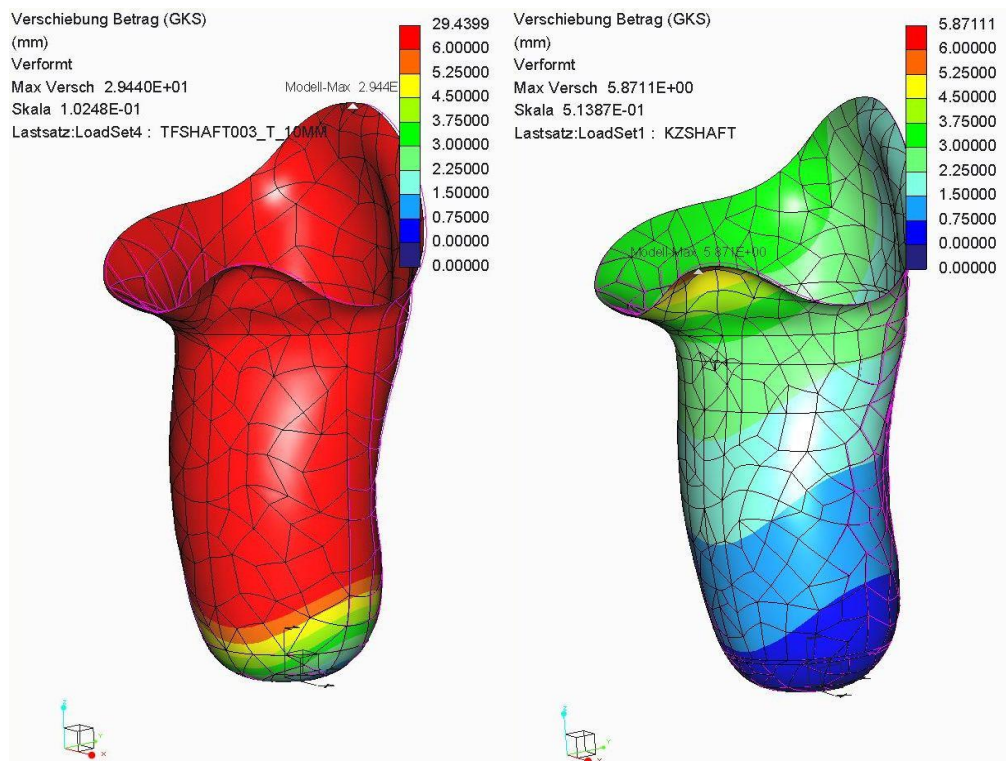


Abbildung 4.6: FEM-Analyse der Verschiebung (links: unverstärkt, 4 mm Wanddicke; rechts: faserverstärkt, 4 mm Wanddicke) [81]

Insbesondere im distalen Bereich ist eine Verstärkung notwendig, da dort die auftretenden Kräfte besonders hoch sind. Wie in Abbildung 4.7 anhand der Farbskala zu erkennen, beträgt die maximale Hauptspannung bei der Verwendung von Fasern 73 MPa. Mit 258 MPa ist die maximale Hauptspannung bei unverstärkten Schäften deutlich größer (kein Weiterleiten der Kräfte durch die Fasern). Die auftretenden Spannungen würden unter Berücksichtigung der Materialfestigkeiten somit zu einem Bauteilversagen (Bruch) führen.

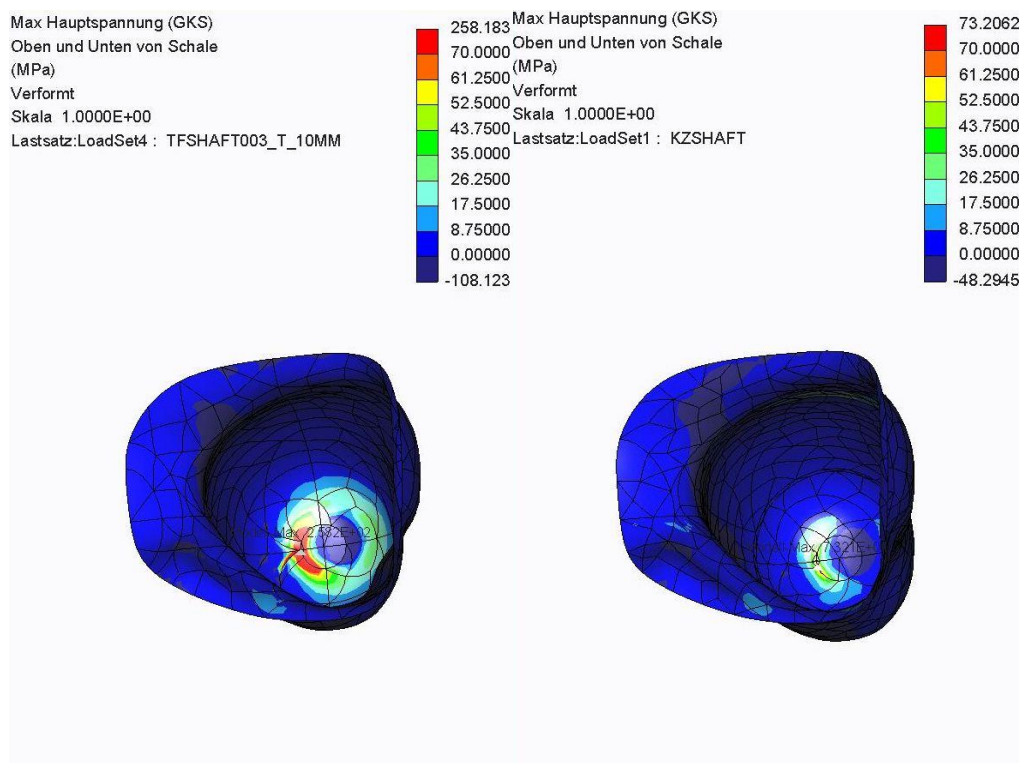


Abbildung 4.7: FEM-Analyse der maximalen Hauptspannung (links: unverstärkt, 4 mm Wanddicke; rechts: faserverstärkt, 4 mm Wanddicke) [81]

Ein Vergleich mit den Festigkeiten von unverstärkten Thermoplasten (siehe Tabelle 4.3) zeigt, dass unverstärkte Prothesenschäfte mit einer angemessenen Bauteildicke (4 mm) nicht möglich sind. Spannungen von 73 MPa sollten hingegen von faserverstärkten Bauteilen ohne Versagen toleriert werden.

Ein direkter Vergleich zu der im Kapitel 2.4 dargestellten Abbildung 2.7 kann nicht durchgeführt werden, da der genaue Laminataufbau bei Al-Khazraji [54] nicht genannt wird und die Von-Mises-Spannung bei faserverstärkten Kunststoffen nicht zutrifft. Dennoch zeigen sich hohe Beanspruchungen im distalen Bereich in beiden Analysen.

In der Untersuchung von Zierold [81] wird aufgezeigt, dass durch Einbringung von UD-Lagen in den Seiten eine Reduzierung der Verschiebung erfolgt. Die UD-Verstärkung trägt zur Versteifung des Gesamtsystems bei und kann als lastgerecht angesehen werden.

Die hergestellten faserverstärkten Probekörper-Platten weisen einen unsymmetrischen Lagenaufbau auf. Außerdem kann durch das Herstellungsverfahren keine gleichmäßige Wandstärke sichergestellt werden.

Als Folge eines unsymmetrischen Lagenaufbaus und ungleichmäßiger Wandstärkenverteilung können:

- auch im unbelasteten Zustand Dehnungs- und Bieungskräfte (Wölbung) auftreten. Die Polymerisation von Orthocryl[®] Laminierharzen verläuft exotherm und es können innere Spannungen entstehen. Durch einen unsymmetrischen Lagenaufbau werden die Spannungen ungleichmäßig verteilt. Als Folge können Wölbungen der Probekörper und damit Eigenspannungen in der Prüfplatte auftreten. Darüber hinaus sind durch einen solchen Verzug Abbildungsungenauigkeiten (Soll- und Istgeometrie) möglich.
- Sollbruchstellen entstehen. Insbesondere bei großen Probekörpern (Zugversuch) sind starke Querschnittsschwankungen zu erwarten. In Bereichen mit geringen Dicken bilden sich Sollbruchstellen durch größere Spannungen in diesem Bereich aus.

Wölbungen und ungleichmäßige Dicken müssen bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Prinzipiell ist für die Ermittlung des Materialpotenzials auch eine Bewertung eines symmetrischen Lagenaufbaus möglich. Dadurch können die Betrachtungen verallgemeinert werden. Als Nachteil kann jedoch der Verlust des Bezuges zur Produktentwicklung angesehen werden. Mögliche Einschränkungen oder zusätzliche Vorteile von Neuentwicklungen der Matrixmaterialien in der Anwendung unsymmetrischer Lagenaufbauten würden vernachlässigt werden (z. B. das Auftreten von stärkeren Eigenspannungen).

Abgeleitet aus den Lastanalysen entstand der in Abbildung 4.8 dargestellte Lagenaufbau.

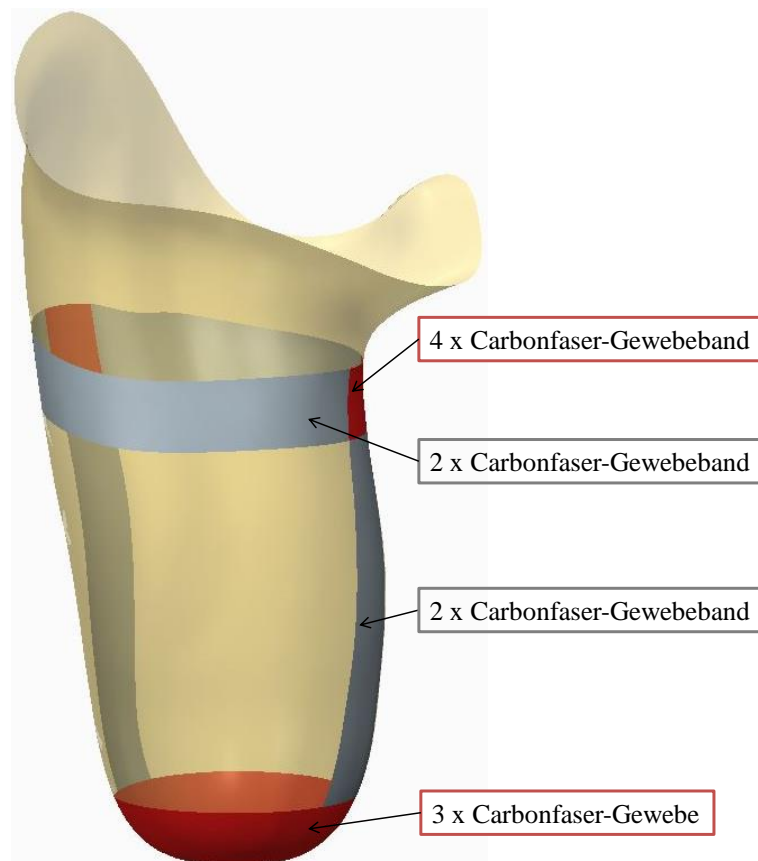


Abbildung 4.8: Lagenaufbau Prothesenschaft [81]

Über die gesamte Schaftfläche wird als erste Lage ein DACRON[®]-Filz aufgebracht. Diese imprägnierte Lage bildet die Kontaktfläche zum Stumpf. Die Funktionen dieser ersten Lage sind:

- eine Fließhilfe für den Imprägnierprozess zu bilden
- als Füllstoff zum Aufbau einer angemessenen Wandstärke zu dienen
- eine angenehme Kontaktfläche zum Stumpf zu bilden (damit Kohlenstofffasern nicht direkt auf der Haut liegen).

Die zweite Lage bildet ein Perlon[®]-Trikotschlauch, der ebenfalls über die gesamte Fläche aufgebracht wird.

Im distalen Bereich befinden sich zur Verstärkung drei Lagen Carbonfaser-Gewebe, welche um jeweils 30° versetzt aufgebracht werden. Insbesondere durch die Anbindung des Adapters in diesem Bereich ist eine Festigkeits- und Steifigkeitserhöhung notwendig.

Zusätzlich findet eine Versteifung durch jeweils zwei UD-Lagen im proximalen Umfang U_{prox} sowie lateral-medial statt.

Da der Prothesenschaft nicht gleichmäßig verstärkt ist, findet eine Aufteilung in Bereiche mit verschiedenen Lagenaufbauten statt. Für einen angenehmen Tragekomfort wird der Prothesenschaft in starre (faserverstärkte) und flexible (unverstärkte) Bereiche unterteilt. Teilweise werden die unverstärkten Bereiche aus diesem Grund sogar ausgeschnitten. Die Unterscheidung in Bereiche verschiedener Faserorientierungen soll darüber hinaus eine möglichst lastgerechte Auslegung des Bauteils ermöglichen. Die Analyse der repräsentativen Lagenaufbauten lässt einen Vergleich der Schaftsegmente und eine daraus resultierende Beurteilung der Bereiche zu.

Die Übertragbarkeit des Lagenaufbaus im Schaft auf eine ebene Platte ist nur bedingt zulässig. Durch Drapierungen und Umformungen werden die Fasern geschert. Schuss- und Kettfaden des Carbonfaser-Gewebes im distalen Bereich werden nicht mit 90° aufeinander treffen. Deshalb ist eine zusätzliche Betrachtung der Festigkeitsanalyse von gescherten Fasern notwendig. Um die Fertigungsgrenzen zu ermitteln, muss daher der Einfluss einer Abweichung der Faserorientierung auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Diese Betrachtungen sind jedoch nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Basis dieser Ausarbeitung ist die Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften und die Darstellung einer Vorgehensweise für eine Produktentwicklung. Die Untersuchung der Faserorientierung ist nicht von einer Neuentwicklung des Harzsystems abhängig und sollte daher als Forschungsarbeit im Rahmen einer allgemeinen wissenschaftlichen Betrachtung des Themas Prothesenschäfte separat betrachtet werden.

Tabelle 4.7 listet den ersten Lagenaufbau auf, der den proximalen Bereich bzw. den lateralen-medialen Bereich widerspiegelt. Grundlage bildet die Annahme, dass beide Bereiche in Faserrichtung belastet werden.

Tabelle 4.7: Lagenaufbau, Carbonfaser-Gewebeband

Lage	Bezeichnung
1.	DACRON [®] -Filz
2.	Perlon [®] -Trikotschlauch
3.	Carbonfaser-Gewebeband 0° (UD)
4.	Carbonfaser-Gewebeband 0° (UD)
5.	Perlon [®] -Trikotschlauch

Für den distalen Bereich kann der in Tabelle 4.8 dargestellte Lagenaufbau exemplarisch verwendet werden.

Tabelle 4.8: Lagenaufbau, Carbonfaser-Gewebe distal

Lage	Bezeichnung
1.	DACRON [®] -Filz
2.	Perlon [®] -Trikotschlauch
3.	Carbonfaser-Gewebe (0°/90°)
4.	Carbonfaser-Gewebe (30°/120°)
5.	Carbonfaser-Gewebe (60°/150°)
6.	Perlon [®] -Trikotschlauch

Darüber hinaus ergibt sich ein kleiner Überlappungsbereich von UD (in Abbildung 4.8 mit 4 x Carbonfaser-Gewebeband beschriftet). Dieser Bereich wird mit dem Lagenaufbau in Tabelle 4.9 abgedeckt.

Tabelle 4.9: Lagenaufbau, Carbonfaser-Gewebeband Überlappungsbereiche

Lage	Bezeichnung
1.	DACRON [®] -Filz
2.	Perlon [®] -Trikotschlauch
3.	Carbonfaser-Gewebeband 0° (UD)
4.	Carbonfaser-Gewebeband 0° (UD)
5.	Carbonfaser-Gewebeband 90° (UD _⊥)
6.	Carbonfaser-Gewebeband 90° (UD _⊥)
7.	Perlon [®] -Trikotschlauch

Die verwendeten Carbonfaser-Gewebebänder haben eine Breite von 100 mm. Daher weisen einige Probekörper mehrere nebeneinander gelegte Bänder auf.

Alle anderen Schaftbereiche sind unverstärkt und beinhalten keine Kohlenstofffasern. Tabelle 4.10 nennt die verwendeten Materialien in diesem Bereich. Zu erkennen ist, dass die verwendeten Materialien in allen anderen Lagenaufbauten (Tabelle 4.7 bis Tabelle 4.9) enthalten sind.

Tabelle 4.10: Lagenaufbau, unverstärkt

Lage	Bezeichnung
1.	DACRON [®] -Filz
2.	Perlon [®] -Trikotschlauch
3.	Perlon [®] -Trikotschlauch

Für die Entnahme von Probekörpern wird eine optische Kontrolle durchgeführt. Es werden nur Bereiche ohne sichtbare Fehler verwendet.

4.2.2 Charakterisierungsmethoden und deren Bedeutung

Die in Tabelle 4.11 gelisteten Charakterisierungsmethoden dienen zur Bestimmung der Eigenschaften von Reihharz-Systemen. Es werden sowohl ungetemperte Proben als auch nachträglich getemperte Proben untersucht. Die Herstellung eines Prothesenschaftes erfolgt in der Regel ohne nachträgliche Temperung. Daher spiegeln diese Werte den Anwendungsfall wider. Da durch eine nachträgliche Temperung beispielsweise eine Nachvernetzung stattfinden kann, bilden diese Werte die Grundlage für die Betrachtung des Materialpotenzials.

Die Bestimmung der Temperparameter erfolgt mittels DSC. Eine nachträgliche Temperung sollte den Glasübergangsbereich erhöhen. Ziel einer nachträglichen Temperung von Reaktivsystemen ist es außerdem, eine mögliche Nachvernetzung zu erreichen und somit einen gleichmäßig hohen Reaktionsumsatz zu erzielen. Im Lebenszyklus eines nicht getemperten Schaftes kann es durch die lange Zeitdauer ebenfalls zu einer von Umgebungseinflüssen abhängigen Nachvernetzung kommen. Neben dem möglichen Einfluss auf Materialeigenschaften kann es darüber hinaus zu einer Änderung der Bauteilgeometrie (z. B. Schwindung) kommen. Der Einfluss des Verzugs auf den Tragekomfort des Prothesenschaftes über die Zeitdauer ist nicht bekannt.

Tabelle 4.11: Charakterisierungsmethoden der unverstärkten Proben

Methode (Fragestellung)	Messsystem	Parameter
DSC (Definition der Temperbedingungen)	Hersteller: TA Instruments Typ: DSC Q2000	Heizgeschwindigkeit: 10 °C/min
Schlagzähigkeit (Stabilität)	Hersteller: CEAST Typ: RESIL 5.5	4 J, 1 J und 0,5 J Hammer Stützweite: 62 mm
σ_M (Stabilität)	Hersteller: Zwick Typ: Z010	Prüfgeschwindigkeit: 5 mm/min Kraftmessdose: 10 kN
E-Modul (Stabilität)	Hersteller: Zwick Typ: Z010	Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min Ansetzaufnehmer
DMA (Stabilität)	Hersteller: TA Instruments Typ: Q800	Single Cantilever Heizgeschwindigkeit: 2 °C/min Frequenz: 1 Hz
Viskosimeter (Prozesstechnik)	Hersteller: Brookfield Typ: DV-II+ Viscometer	Temperatur: 20 °C Kegel/Platte
Rheologie (Umformbarkeit/ Komfort)	Hersteller: TA Instruments Typ: Rheolyst AR 1000-N	Platte/Platte Durchmesser: 25 mm Verformung: 1 % Geschwindigkeit: 1 rad/s Heizgeschwindigkeit: 2 °C/min
Farbmessgerät (Optik)	Hersteller: Konica Minolta Typ: Spektralphotometer CM-3610A	Normlichtart: D65 Beobachter: 10°
Zytotoxizität (Hautfreundlichkeit/ Biokompatibilität)	Zellkultur: L-929	Extraktion: 37 °C, 24 h Inkubation: 37 °C, 48 h Methode: 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromid (MTT)

Die DSC Messung ermöglicht die Bestimmung der aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärme. Dadurch können endotherme und exotherme Phänomene ermittelt werden. Zu den endothermen Vorgängen zählen Schmelzen, Verdampfen sowie der Glasübergang [82]. Vorgänge, bei denen Energie frei wird, sind Kristallisation, chemische Reaktionen sowie die Zersetzung [82]. Das Prinzip der Messung ist in Abbildung 4.9 skizziert.

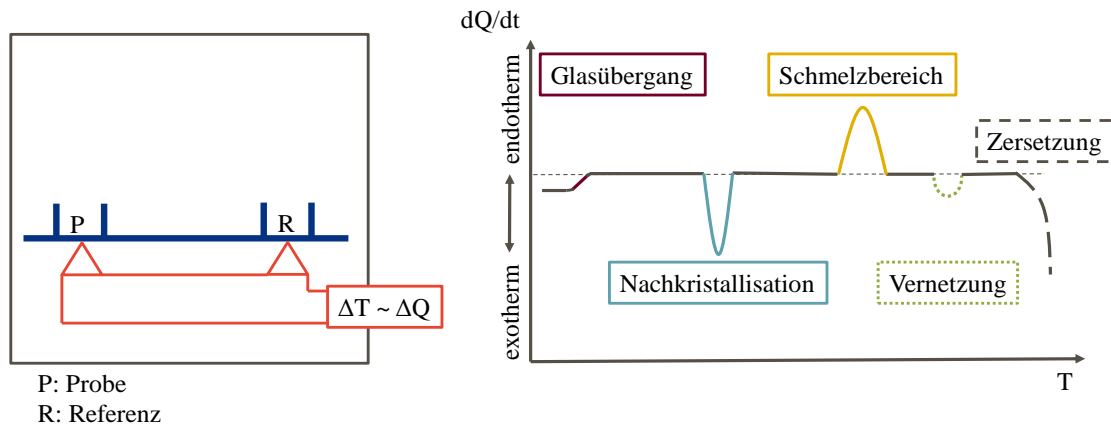


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der DSC mit möglichen kalorischen Effekten, modifiziert nach: [83]

Bei der Interpretation von kalorischen Effekten ist es wichtig zu berücksichtigen, ob es sich um die erste oder die zweite Aufheizphase handelt. Verallgemeinert lässt sich sagen, dass das erste Aufheizen Aussagen über den Istzustand der Probe ermöglicht und das zweite Aufheizen materialspezifische Werte liefert [82]. Für die thermische Vorgeschichte der Probe muss zwingend die erste Aufheizkurve ausgewertet werden, da diese durch den Aufheizzyklus neu definiert wird. Durch die erste Aufheizung findet beispielsweise eine Nachvernetzung statt. Die Vorgeschichte des Materials, eine unvollständige Aushärtung, wäre im zweiten Aufheizvorgang nicht mehr zu erkennen.

Die Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit erfolgt in Anlehnung an EN ISO 179 [84]. Dabei wird die Schlagzähigkeit Charpy, ungekerbt a_{cU} durch die Arbeit W , die aufgenommen wird, um den Körper zu brechen, die Dicke des Probekörpers d und die Breite des Probekörpers b berechnet. Die Formel 4.1 berücksichtigt dabei die Verrechnung der Einheiten.

$$a_{cU} = \frac{W}{h \cdot d} \cdot 10^3 \quad (4.1)$$

Die Arbeit W wird durch einen Pendelhammer mit vordefinierter Energie aufgebracht. Dabei trifft der Hammer auf die schmale Seite der Probe auf. Das Prinzip der Versuchsdurchführung ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

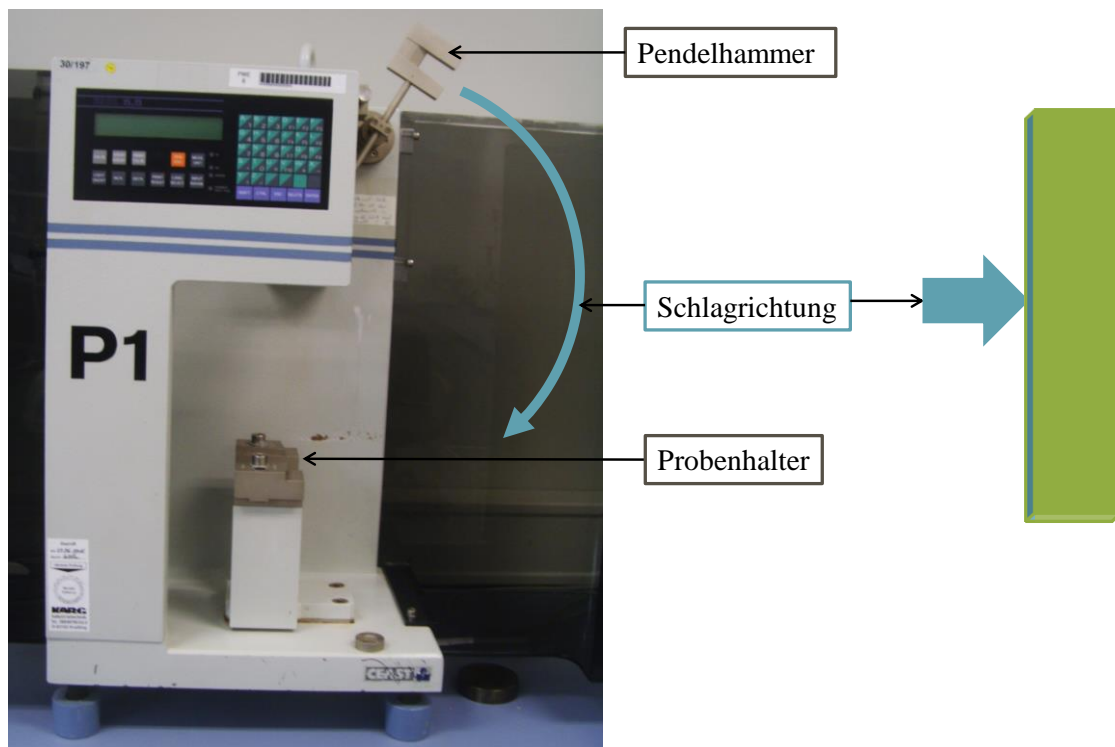


Abbildung 4.10: Pendelschlagwerk

Zu beachten ist, dass die ermittelte Verlustenergie zwischen 20 % bis 80 % der Pendelhammerenergie betragen sollte.

Die Zugfestigkeit σ_M wird in Anlehnung an die EN ISO 527 bestimmt [84]. Es ist die maximale Spannung, die der Probekörper aushält, bevor er bricht. Laut Definition ist damit die maximale Kraft F_{\max} pro Fläche A gemeint, siehe Formel 4.2.

$$\sigma_M = \frac{F_M}{A} \quad (4.2)$$

Der E-Modul wird ebenfalls in Anlehnung an die EN ISO 527 bestimmt [84]. Wie in Formel 4.3 zu erkennen, beschreibt der E-Modul E im linear elastischen Bereich den Zusammenhang zwischen Spannung σ und Dehnung ε .

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.3)$$

Beginn und Ende der E-Modulermittlung werden zwischen 0,05 – 0,25 % Dehnung definiert (linear elastischer Bereich).

Die Ermittlung des E-Moduls erfolgt mittels Ansetzaufnehmer. Der Probestab wird ohne weitere Vorbereitung in die Klemmbanken der Prüfmaschine eingespannt, siehe

Abbildung 4.11.

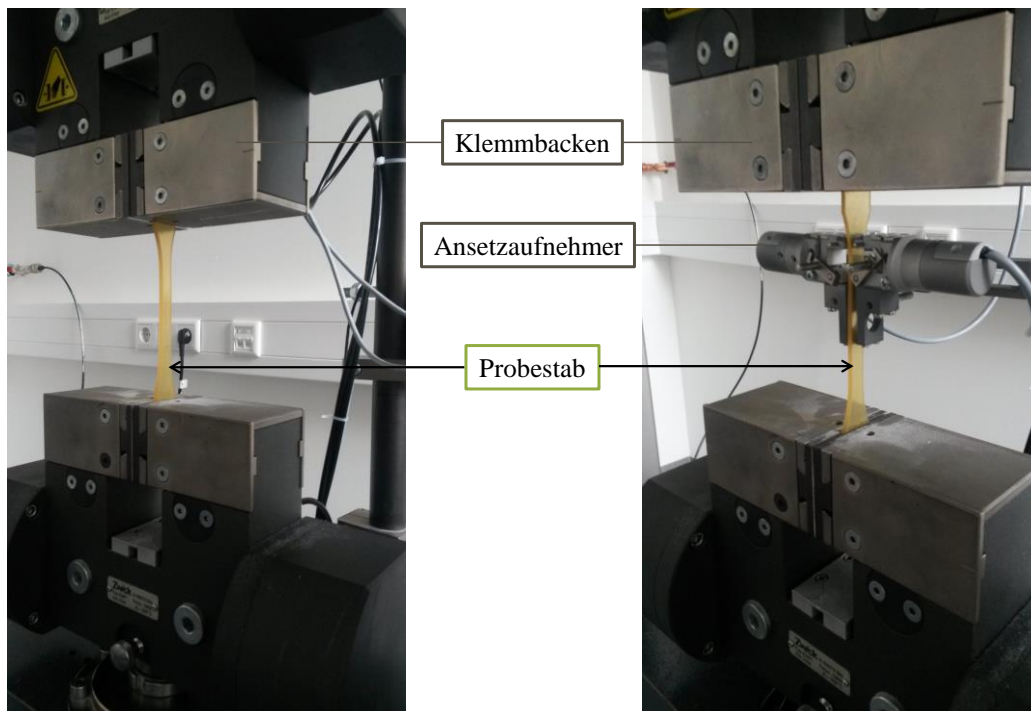


Abbildung 4.11: Zugprüfung

Die Messungen erfolgen weggesteuert. Dadurch kann die Kraft nach Erreichen eines Maximums auch abfallen, ohne dass die Messung abgebrochen wird, z. B. durch Einschnüren der Probe.

Die Überprüfung der Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit und des E-Moduls werden durchgeführt, um die mechanischen Eigenschaften der Neuentwicklung mit den Standardsystemen vergleichen zu können. Die Produkthaftung basiert unter anderem auf den mechanischen Eigenschaften. Diese Prüfungen repräsentieren somit die grundlegenden Anforderungen an einen Prothesenschaft. Die Materialkennwerte der jeweiligen Proben sind somit Basis für die Bewertung der grundlegenden Anforderungen. Außerdem werden für das Orthocryl[®] Laminierharz der Einfluss der Initiatorkonzentration und der Temperung auf die Mechanik untersucht.

Die DMA-Messung erlaubt unter anderem die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g , des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und des Verlustfaktors $\tan \delta$. Die Probe wird einer sich zeitlich ändernden Belastung bei ansteigender Temperatur T unterworfen (sinusförmig). Dabei wird, nach Formel 4.4, der Verlustfaktor $\tan \delta$ aus dem Quotienten beider Module berechnet.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.4)$$

Der Speichermodul G' steht für den elastischen Anteil der Probe während der aufgezungenen Deformation. Hingegen steht der Verlustmodul G'' für den Anteil der in andere Energieformen umgewandelt wird. Ist eine Probe ideal elastisch, so sind der Verlustmodul G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ gleich 0. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g kann sowohl das Maximum vom Verlustmodul G'' als auch vom Verlustfaktor $\tan \delta$ herangezogen werden. Die Probe wird, wie in Abbildung 4.12 erkennbar, einseitig fest eingespannt. Die zweite Probenfixierung ist beweglich und induziert die sinusförmige Belastung (Single Cantilever Modus). Gemessen wird die resultierende Dehnung der Probe mit entsprechender Phasenverschiebung.

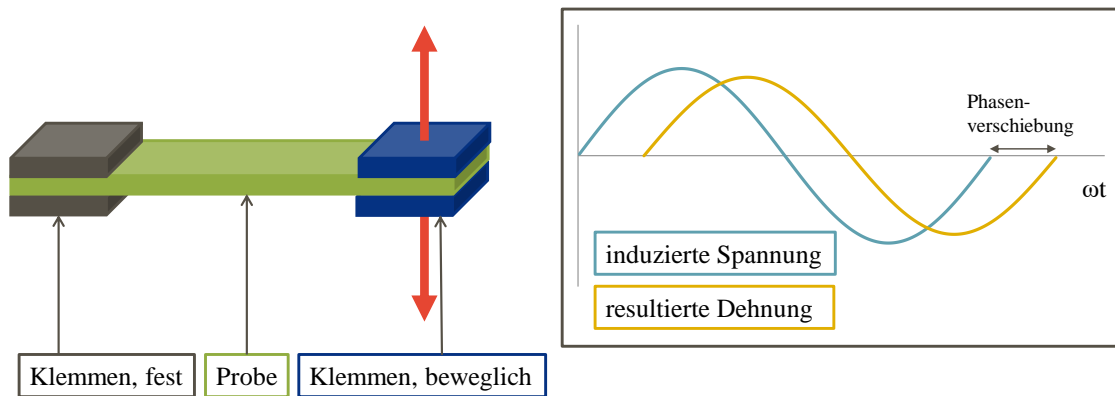


Abbildung 4.12: DMA-Prüfung im Deformationsmodus Single Cantilever

Die Bestimmung des Glasübergangs ist ebenfalls eine grundlegende Anforderung, die zur Gewährleistung der Produktsicherheit gehört. Während der Anwendung ($< 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) sollte es zu keinem signifikanten Abfall der mechanischen Eigenschaften kommen.

Die Brookfield-Viskosität wird mittels Rotationsviskosimeter bestimmt. Eine Spindel wird in der zu messenden Flüssigkeit rotiert und das Drehmoment M gemessen. Das zu messende System befindet sich in einem Spalt zwischen der Spindel (Kegel) und der Platte. Dadurch können homogene Schergeschwindigkeiten erzeugt werden. Vorgegeben werden die Drehzahl n und die Form der Spindel. Die dynamische Viskosität η kann anschließend aus dem Drehmoment M , dem Geometriefaktor K und der Drehzahl n durch Formel 4.5 berechnet werden.

$$\eta = \frac{K \cdot M}{n} \quad (4.5)$$

Wie in Abbildung 4.13 erkennbar, wird das zu messende System temperiert.

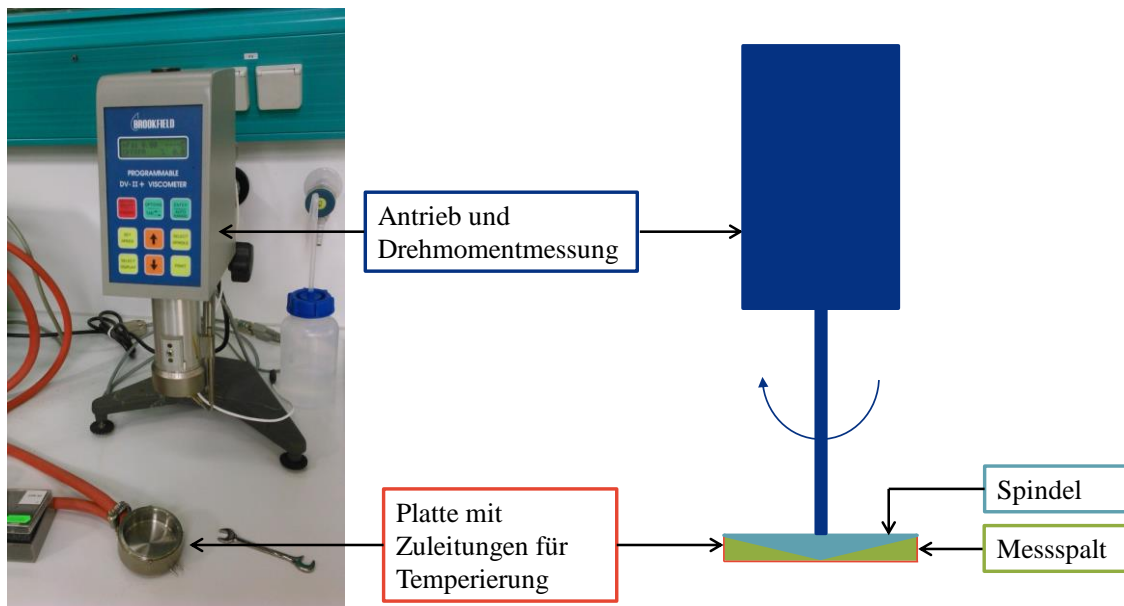


Abbildung 4.13: Brookfield-Messung (Kegel-Platte-Geometrie)

Mit dieser Methode können nur die Flüssigsysteme (ohne Initiator bzw. Härter) untersucht werden. Da sich die Spindel mit einer definierten Drehzahl n um die eigene Achse dreht, würden aushärtende Systeme bei zu hohen Viskositäten zerstört werden. Darüber hinaus würden Probleme mit dem Antrieb sowie mit der Reinigung des Viskosimeters entstehen. Die Viskosität der Harzsysteme ist ein Beispiel für eine Anforderung, die sich aus der späteren Verarbeitung (Imprägnierung der Fasern) ergibt.

Zur Viskositätsmessung aushärtender Systeme stehen Rheometer zur Verfügung. Der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ kann mittels Daten aus dem Rheometerversuch (Oszillationsmodus) berechnet werden. Dazu werden der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' mit der Kreisfrequenz ω nach Gleichung 4.6 verrechnet.

$$|\eta^*| = \sqrt{\left(\frac{G'(\omega)}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''(\omega)}{\omega}\right)^2} \quad (4.6)$$

Die Kreisfrequenz ω kann variabel am Rheometer eingestellt werden und lässt sich, mittels Formel 4.7, in Frequenz f umrechnen.

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (4.7)$$

Der Quotient aus Speichermodul G' und Verlustmodul G'' ist, wie Formel 4.4 verdeutlicht, der Verlustfaktor $\tan \delta$. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei Platten. Mit der oszillierenden Methode und kleinen Auslenkungen

können auch aushärtende Proben zerstörungsfrei gemessen werden. Abbildung 4.14 verdeutlicht das Prinzip eines Oszillationsversuches am Rheometer.

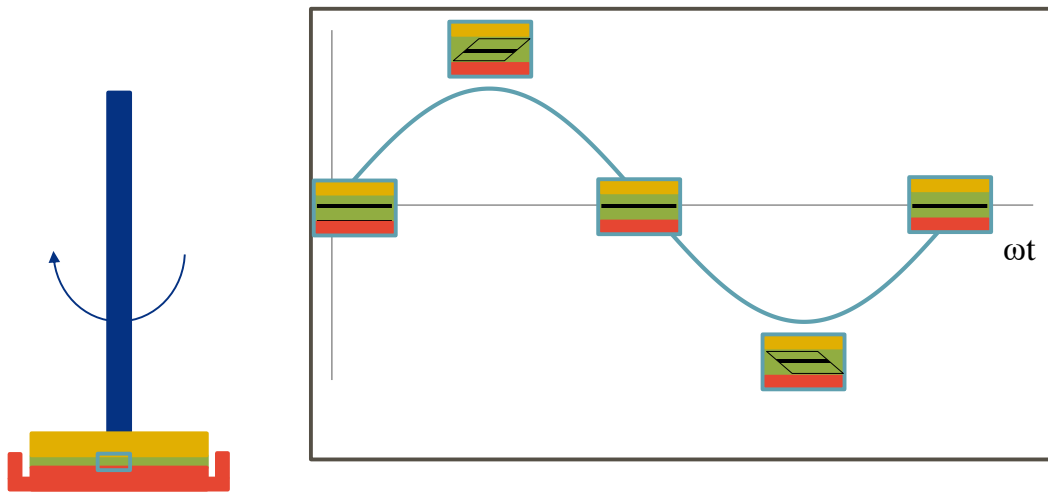


Abbildung 4.14: Rheometer-Messung

Des Weiteren kann mittels Arrhenius-Graphen die Aktivierungsenergie E_A aus den Rheometerdaten bestimmt werden [85]. Dabei wird die Zeit t_v bis zum Erreichen einer vorher definierten Viskosität logarithmisch gegenüber dem Kehrwert der Temperatur T in Kelvin aufgetragen. Die Steigung der Geraden ist die Aktivierungsenergie E_A geteilt durch die Gaskonstante R . Formel 4.8 bezieht sich auf den natürlichen Logarithmus der Arrhenius-Gleichung.

$$\ln t_v = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Konstante} \quad (4.8)$$

Der Zusammenhang zur Geradengleichung ist in Abbildung 4.15 dargestellt.

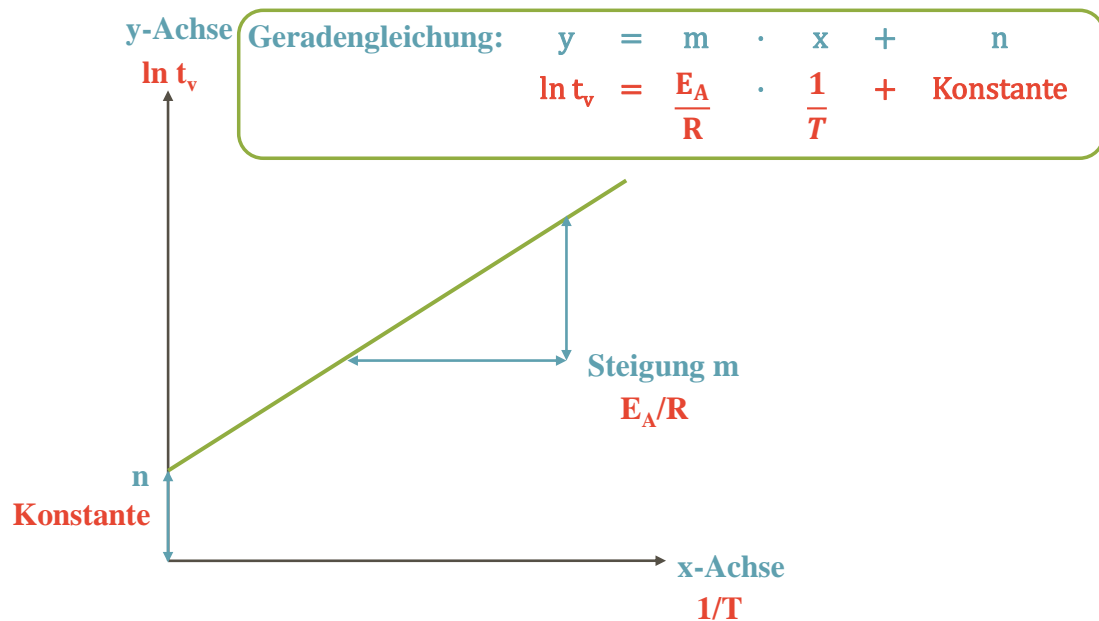


Abbildung 4.15: Berechnung der Aktivierungsenergie aus der Geradengleichung

Die Aktivierungsenergie E_A kann somit aus der Steigung der Geraden multipliziert mit der Gaskonstante berechnet werden. Zudem kann die Schmelzviskosität mittels Rheometer untersucht werden. Die Bestimmung der Schmelzviskosität während der Erwärmung des Systems, genannt Umformviskosität, überprüft die Anwender-Anforderung Umformbarkeit (Kenngröße: Komfort, siehe Tabelle 3.4). Durch Viskositäten, die geringer sind als PA 12, kann eine spätere Umformbarkeit und somit Passgenauigkeit gewährleistet werden.

Die Farb- und Opazitätsmessungen können mit einem Spektralphotometer durchgeführt werden. Gemessen werden die Helligkeit L^* von 0 bis 100, der Grün- oder Rotanteil a^* von -170 bis 100 und der Blau- oder Gelbanteil b^* von -100 bis 150. Der $L^*a^*b^*$ -Farbraum im dreidimensionalen Koordinatensystem ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

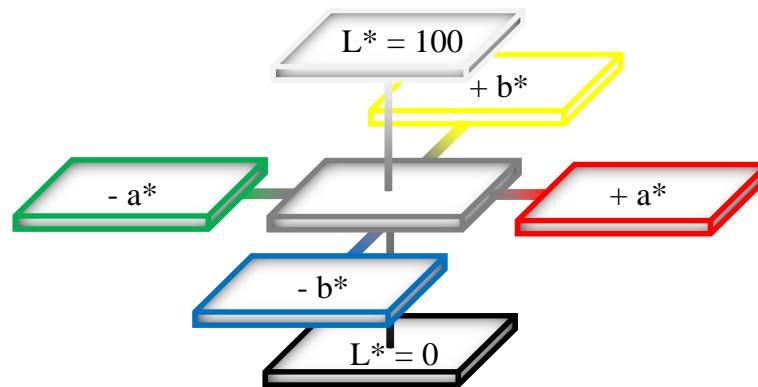


Abbildung 4.16: $L^*a^*b^*$ -Farbraum

Das Maß für den empfundenen Farbabstand zwischen zwei Proben kann als ΔE bezeichnet werden. Die Berechnung erfolgt nach Formel 4.9.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

Laut Bugar ist D65 (Farbtemperatur 6500 K) die wichtigste Normlichtart und besitzt eine spektrale Energieverteilung, die derjenigen des Tageslichts ähnelt [86]. Auch in der Literatur wird die Normlichtart D65 für die Farbbestimmung von Harzen verwendet [87]. Als Beobachtungswinkel können üblicherweise 2° und 10° gewählt werden. Für einen 10° Beobachtungswinkel gelten die in Abbildung 4.17 dargestellten Eigenschaften.

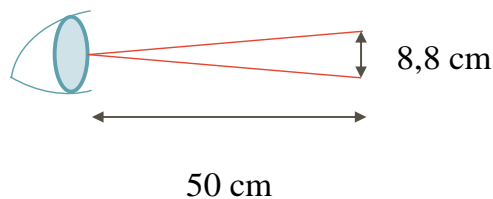


Abbildung 4.17: Parameter Beobachter 10°

Das auf die Probe auftreffende Licht wird reflektiert und trifft anschließend auf einen Spektralsensor. In diesem wird das Licht mit Hilfe eines Monochromators in kleine Wellenlängenbereiche zerlegt. Ein nachgeschalteter Mikrocomputer verrechnet anschließend die zuvor gewählte Normlichtart. Abbildung 4.18 stellt vereinfacht das Messprinzip dar.

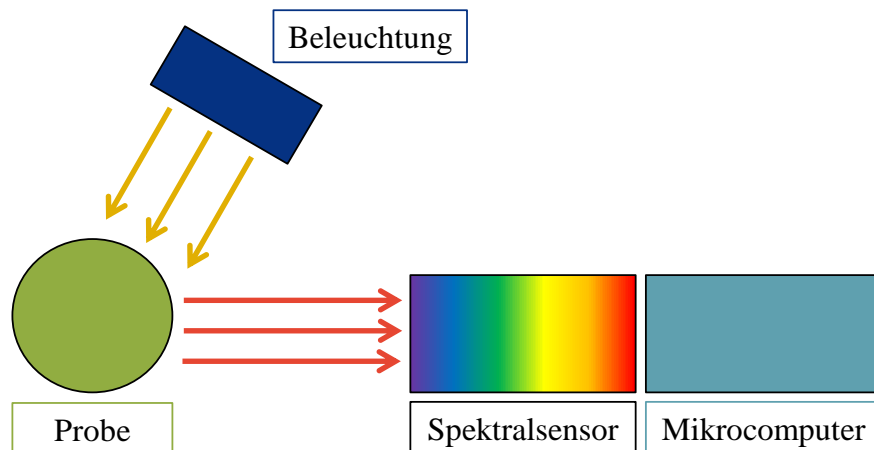







Abbildung 4.18: Messprinzip Spektralphotometer

Die Zytotoxizität wird in Anlehnung an DIN EN ISO 10993-5 ermittelt [88]. Dabei wird die Vitalität der Zellen gemessen und kann einen Wert zwischen 0 % und 100 % annehmen. In Übereinstimmung mit der internen Direktive 927 der Otto Bock HealthCare GmbH müssen mindestens 70 % der Zellen vital sein [89]. Die Probe wird in einem Extraktionsmedium für 24 h bei 37 °C inkubiert. Das Extrakt wird anschließend auf die Zellen gegeben und für weitere 48 h bei 37 °C im Brutschrank gelagert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des Farbstoffes MTT, welcher in Formazan umgewandelt wird. Die Umsetzung des Farbstoffes MTT wird als Maß für die Zellvitalität herangezogen. Des Weiteren werden die Zellen mikroskopisch hinsichtlich ihrer Form beurteilt. Dabei werden die in Tabelle 4.12 genannten Bewertungsmethoden angewandt.

Tabelle 4.12: Mikroskopische Bewertung der Zytotoxizität

Skala, mikroskopische Bewertung der Zytotoxizität [88]			Schematische Darstellung der Zellen
Wert	Reaktivität	Beschreibung	
0	keine	Diskrete intrazytoplasmatische Granuli, keine Zellauflösung, keine Verringerung des Zellwachstums	
1	gering	Nicht mehr als 20 % der Zellen sind rund, lose anhaftend und ohne intrazytoplasmatische Granuli oder zeigen Änderungen in der Morphologie, vereinzelt sind aufgelöste Zellen vorhanden, nur geringe Wachstumshemmung bemerkbar	
2	leicht	Nicht mehr als 50 % der Zellen sind rund, frei von intrazytoplasmatischen Granuli, keine ausgedehnte Zellauflösung; nicht mehr als 50 % Wachstumshemmung bemerkbar	
3	mäßig	Nicht mehr als 70 % der Zellschichten enthalten runde Zellen oder sind aufgelöst; Zellschichten sind nicht vollständig zerstört, jedoch ist mehr als 50 % Wachstumshemmung bemerkbar	
4	stark	Fast vollständige oder vollständige Zerstörung der Zellschichten	

Die Versuchsdurchführung ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Als Zelllinie werden Mausfibroblasten (L-929) verwendet.

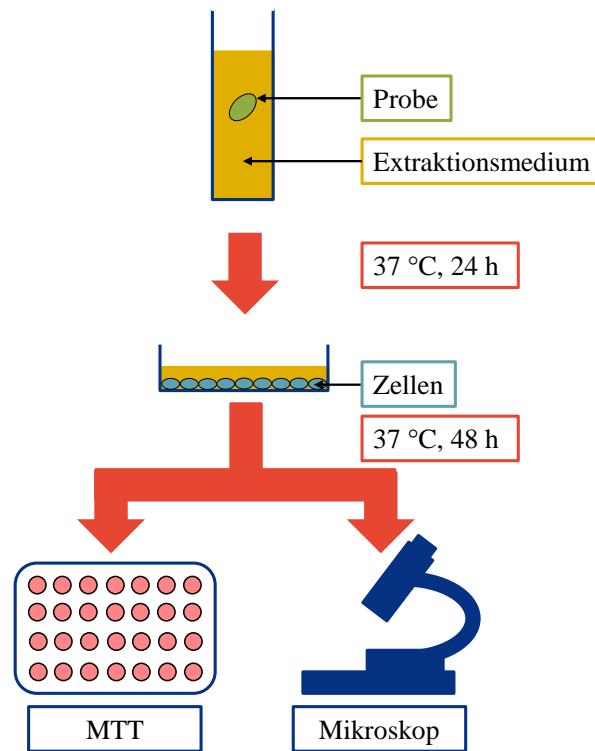


Abbildung 4.19: Zytotoxizitätstest

Die Überprüfung der Biokompatibilität, stellvertretend anhand der Zytotoxizität, ist eine grundlegende sicherheitsrelevante Prüfung für Medizinprodukte mit Hautkontakt.

Die in Tabelle 4.13 genannten Methoden charakterisieren das Composite-Standardsystem näher. Alle verwendeten Proben werden getempert miteinander verglichen. Die Temperung ermöglicht einen systematisch reproduzierbaren und vergleichbaren Zustand der Probekörper.

Tabelle 4.13: Charakterisierungsmethoden der Composite-Systeme

Methode (Fragestellung)	Messsystem	Parameter
Faservolumengehalt (Werkstoffanalytische Interpretation der faserverstärkten Materialcharakterisierung)	Nasschemisch (Schwefelsäure)	-
Schlagzähigkeit (Stabilität)	Hersteller: Zwick Typ: 5113.300 Pendulum Impact Tester	5 J und 1 J Hammer Stützweite: 30 mm
σ_M (Stabilität)	Hersteller: Zwick Typ: BZ2- MM100TL.ZW01	Prüfgeschwindigkeit: 5 mm/min Kraftmessdose: 100 kN
E-Modul (Stabilität)	Hersteller: Zwick Typ: BZ2- MM100TL.ZW01	Prüfgeschwindigkeit: 2 mm/min Ansetzaufnehmer
DMA (Stabilität)	Hersteller: TA Instruments Typ: Q800	Single Cantilever Heizgeschwindigkeit: 2 °C/min Frequenz: 1 Hz
ILS (Stabilität)	Hersteller: Zwick Typ: BZ2- MM100TL.ZW01	Prüfgeschwindigkeit: 1 mm/min Kraftmessdose: 100 kN

Die Faservolumengehaltsbestimmung wird in Anlehnung an das Verfahren B der europäischen Norm 2564 durchgeführt [90]. Der Ablauf des nasschemischen Verfahrens ist in Abbildung 4.20 dargestellt.

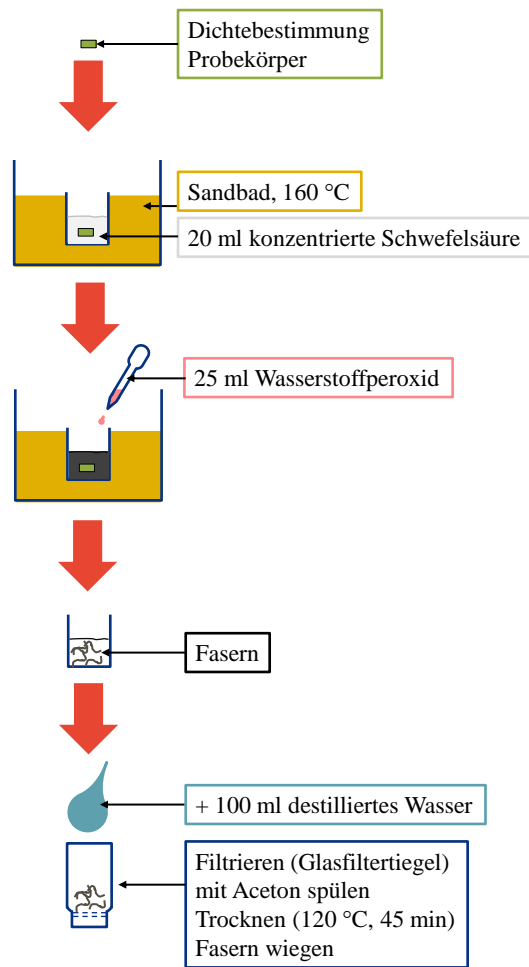


Abbildung 4.20: Ablauf Faservolumengehaltsbestimmung

Die Ermittlung der Dichte findet durch Wägung und Volumenmessung über die Bestimmung der genauen Abmessung statt. Aus jeder hergestellten Faserverbundprobenplatte werden vier Probekörper entnommen (aus allen vier Ecken der rechteckigen Prüfplatte). Mittels konzentrierter Schwefelsäure (96 %, rein, Roth) können die Fasern von der Harzmatrix separiert werden. Dabei ist zu beachten, dass der DACRON®-Filz und der Perlon®-Trikotschlauch nicht als Faseranteil gerechnet werden. Beide Materialien sind vernachlässigbar, da sie nicht maßgeblich zur mechanischen Verstärkung des Gesamtsystems beitragen. Beide bestehen aus Kunststoffen und lösen sich daher in der Schwefelsäure, genau wie das Matrixmaterial, auf. Lediglich die Kohlenstofffasern werden für den Faservolumenanteil ausgewertet. Für die Durchführung des Versuches ist es wichtig, das Wasserstoffperoxid (35 %, Emprove® exp, Merck) langsam zuzugeben und erst dann, wenn sich das Harz vollständig gelöst und sich die Lösung schwarz verfärbt hat. Die Fasern können mit einem Glasfildertiegel (Porosität 2, Duran®) von der Flüssigkeit getrennt werden. Von Bedeutung ist dabei,

dass die Masse des Tiegels m_t vorher bekannt ist. Außerdem müssen für die Berechnung gemäß Formel 4.10, die Ausgangsmasse des Probekörpers m_c und die Gesamtmasse Tiegel und Fasern m_{t+f} nach Beendigung der Messung bekannt sein.

$$W_f = 100 \cdot \frac{(m_{t+f} - m_t)}{m_c} \quad (4.10)$$

Der Faservolumenanteil V_f kann dann über die folgende Beziehung, Formel 4.11, ermittelt werden:

$$V_f = W_f \cdot \frac{\rho_c}{\rho_f} \quad (4.11)$$

Der Fasermassenanteil W_f wird mit der Dichte des Probekörpers ρ_c und der Faserdichte ρ_f verrechnet. Die Faserdichte der verwendeten Kohlenstofffasern beträgt 1,76 g/cm³ [91] für das Gewebe bzw. 1,77 g/cm³ [92] für das UD. Der Anteil an Fasern überprüft die Reproduzierbarkeit der Probekörperherstellung und hilft bei der Interpretation der Ergebnisse. Des Weiteren wird eine Vergleichbarkeit der Kennwerte mit verschiedenen Entwicklungsstufen gewährleistet (Normierung der Materialcharakteristik eines Verbundwerkstoffes auf den Faservolumengehalt).

Mechanische Messungen an Composite Proben werden ausschließlich am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der Technischen Universität Clausthal durchgeführt.

Die Bestimmung der Charpy-Schlagzähigkeit erfolgt in Anlehnung an EN ISO 179 [84]. Die Zugfestigkeit σ_M und der E-Modul E werden in Anlehnung an die EN ISO 527 bestimmt [84] und die DMA Messung erfolgt analog der Messungen an unverstärkten Proben. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass Aussagen bezüglich des Glasübergangs der Matrix unverfälscht nur an Reinharzprobekörpern getätigt werden können.

Bei der Herstellung der Schlagzähigkeitsprobekörper wird von einer mittleren Probekörperdicke von 2 mm ausgegangen. Laut Norm beträgt somit die Probekörperlänge 50 mm. Die Stützweite der Schlagzähigkeitsmessung ist auf das Zwanzigfache der Probekörperdicke festgelegt. Bei den ersten Probekörpern wurde eine Stützweite von 30 mm eingestellt (mittlere Probekörperdicke D-P-P: 1,6 mm). Diese Stützweite wird auch bei allen weiteren Messungen beibehalten, da im weiteren Verlauf Stützweiten größer der Probekörperlänge von 50 mm hätten eingestellt werden müssen (z. B. Stützweite rechnerisch D-P-UD_{||}-UD_{||}-UD_⊥-UD_⊥-P: 74 mm). Die Messergebnisse können untereinander verglichen werden. Zu beachten ist jedoch, dass

die Schlagzähigkeitswerte bei dicken Probekörpern möglicherweise durch Querkräfte (Scherung) beeinflusst werden. Der Hammer trifft auf die breite Seite (DACRON[®] abgewandte Seite) der Probe auf. Somit ist die Schlagrichtung senkrecht zum Faserverlauf.

An den Probekörper für den Zugversuch ist im Bereich der Klemmbacken ein Schmirgelleinen angebracht. Die Verwendung eines Aufleimers zeigte keine Vorteile und wurde deshalb nicht weiter verwendet.

Die ILS wird in Anlehnung an die DIN EN ISO 14130 [93] bestimmt. Die interlaminare Scherfestigkeit τ berechnet sich aus der Kraft F und der Fläche des Probekörpers (Breite b multipliziert mit der Höhe h) gemäß Formel 4.12.

$$\tau = \frac{3}{4} \cdot \frac{F}{b \cdot h} \quad (4.12)$$

Als akzeptierte Versagensart für die Prüfung wird nur das Schubversagen akzeptiert. Andere, nicht akzeptierte, Versagensarten können sein [93]:

- Mischversagen: Scherung und Zug oder Scherung und Druck
- Kein Schubversagen: Zug oder Druck
- Plastische Scherung.

Der schematische Versuchsaufbau sowie Beispiele für Versagensarten sind in Abbildung 4.21 darstellt.

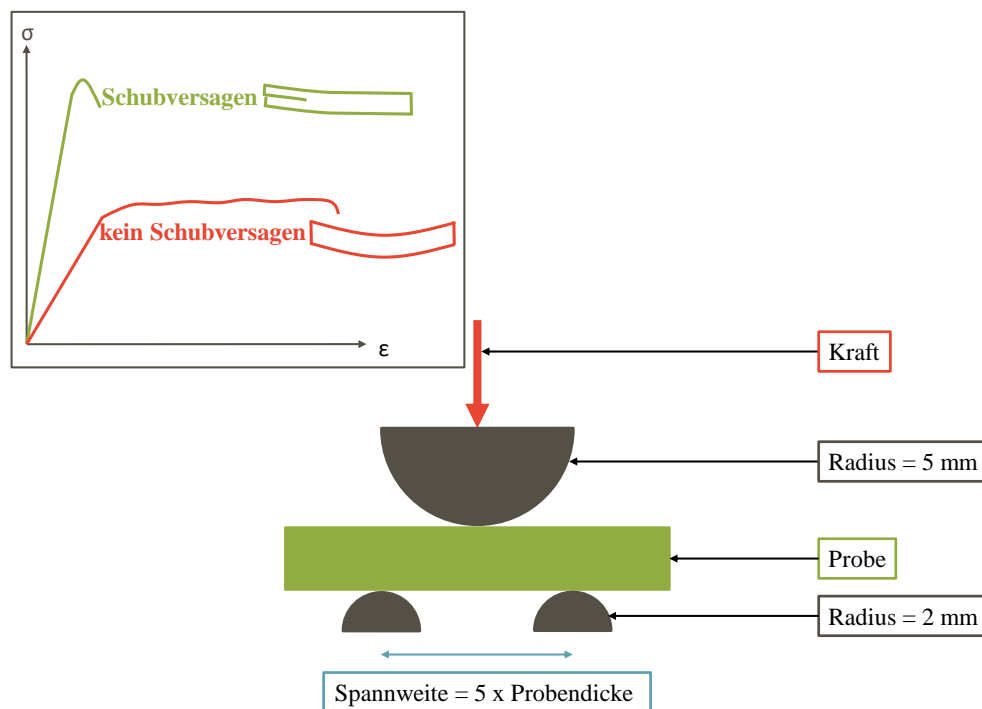


Abbildung 4.21: ILS-Prüfung

Die Stütz- bzw. Spannweite entspricht dem Fünffachen der Probendicken und liegt zwischen 8 mm und 18 mm.

Der Zusammenhang zwischen Charakterisierungsmethoden und Kenngrößen aus der Anforderungsanalyse kann in Tabelle 3.4 nachvollzogen werden. Zusätzlich werden jedoch Charakterisierungsmethoden genannt, deren Bedeutungen ihren Ursprung nicht in der Anforderungsanalyse haben. Dazu zählen die DSC und der Faservolumengehalt. Die thermische Analyse ist keine Grundlage für ein Pflichtenheft, jedoch ein Hilfsmittel zur Definition der Herstellung von Probekörpern (Temperbedingungen). Ebenso ist die Ermittlung des Faservolumengehalts kein Bestandteil der Materialcharakterisierung, sondern ein notwendiges Hilfsmittel zur fehlerfreien Interpretation der Messergebnisse eines faserverstärkten Systems.

5 Funktionsmuster

Das Funktionsmuster im Rahmen dieser Arbeit ist ein Labormuster und dient als wissenschaftlicher Nachweis der Erprobung einzelner Teilfunktionen. Dieses erste rudimentäre Muster betrachtet dabei nicht die spätere Fertigungstechnologie für die Serienherstellung des Produktes. Es handelt sich dabei vielmehr um eine erste grundlegende Teilbetrachtung des Aspektes Geometrie in einer Abfolge von systematischen Untersuchungen und ist die Grundlage für nachfolgende Entscheidungsprozesse. Ähnlich einer Designstudie dient das Muster als Grundlage für Diskussionen über den weiteren Verlauf der Produktentwicklung.

Für die Herstellung eines ersten Funktionsmusters werden zuvor Vorformlingsgrößen für transfemorale Prothesenschäfte definiert. Die Definition der Größen erfolgte anhand von Patientendaten aus den USA. Dabei wird der Stumpf als eine Anordnung von übereinandergestapelten Kegelstümpfen betrachtet. Parameter für die Größeneinteilung, sortiert hinsichtlich ihres Einflusses auf Durchführbarkeit und Wirtschaftlichkeit, sind:

- der distale Stumpfradius (50 mm vom distalen Ende des Stumpfes)
- der Erstwinkel bzw. größte Winkel
- die Seitenlänge (Summe aller Kegelstumpfsegmentteilseitenlängen).

Die Parameter sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

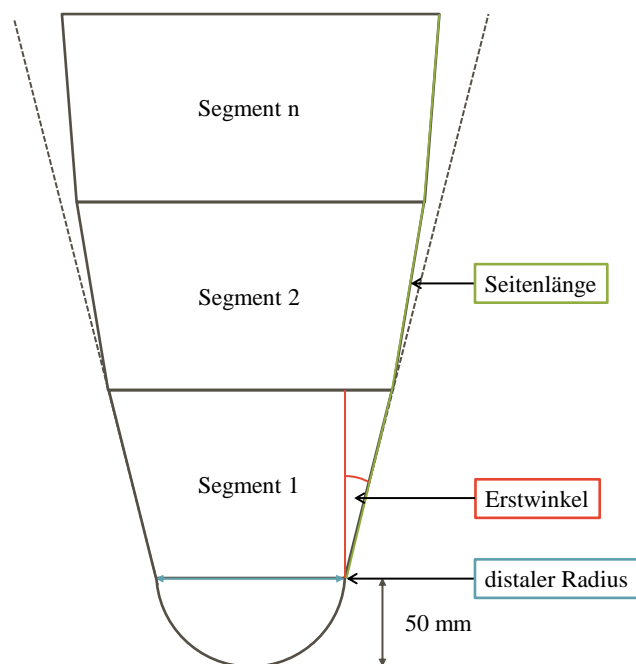


Abbildung 5.1: Definition der Parameter für die Größeneinteilung der Vorformlinge

Folgende Randbedingungen werden für die Definition der Größenklassen berücksichtigt:

- eine Marktabdeckung von mindestens 90 % (um eine ausreichende Marktdurchdringung zu erreichen) → Forderung Produktmanagement
- maximal vier Größenklassen (um den logistischen Aufwand und die Herstellkosten gering zu halten) → Forderung Produktmanagement
- Umformung sollte so gering wie möglich sein (um die Drapierbarkeit der textilen Verstärkung ohne Faltenwurf zu gewährleisten) → Forderung Entwicklung

96 % aller Stümpfe haben einen distalen Stumpfradius zwischen 45 mm und 95 mm. Bei einer gleichmäßigen Größenklassenverteilung ergeben sich daraus die in Tabelle 5.1 dargestellten vier Stumpfradienklassen.

Tabelle 5.1: Größenklasseneinteilung nach [81] für transfemorale Prothesenschäfte

Größenklasse	Stumpfradien, distal [mm]	Winkel [%]	Seitenlängen [mm]
Klasse 1	45,0 – 57,5	14,3	403
Klasse 2	57,5 – 70,0	13,8	407
Klasse 3	70,0 – 82,5	14,1	402
Klasse 4	82,5 – 95,0	13,4	441
Prozentuale Abdeckung [%]	96	95	99

Mit den in der Tabelle vorgeschlagenen Größenklassen können über 90 % aller Versorgungen abgedeckt werden.

Diese Auswertung basiert auf einer Gesamtanzahl von 18.905 Datensätzen aus den USA. Wie in Abbildung 5.2 zu erkennen, ist die Größenklasse 2 am häufigsten vertreten. Dies sollte bei einer zukünftigen Produktion Berücksichtigung finden (es sollten ungefähr doppelt so viele Vorformlinge von Klasse 2 hergestellt werden wie von Klasse 1). Alle definierten Klassen müssen produktionssicher und in zuvor definierter Qualität herstellbar sein.

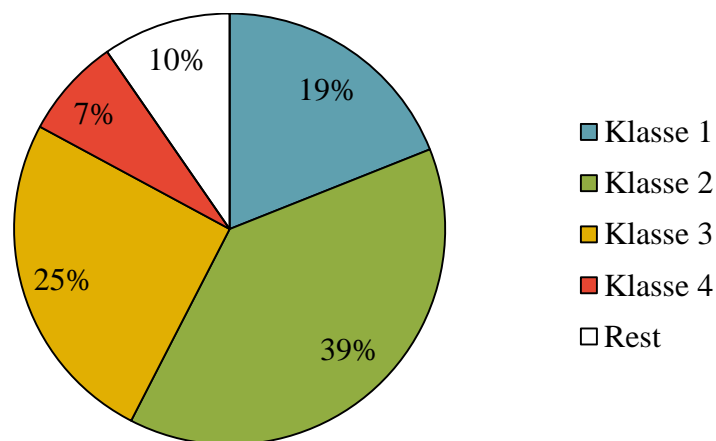


Abbildung 5.2: Prozentuale Verteilung der definierten Größenklassen

Da die Umformgrade durch die Kombination eines lastgerechten Faserverlaufs und einer thermoplastischen Matrix begrenzt sind, kann eine Aufteilung in Subpreforms erfolgen [94]. Die Drapierbarkeit der trockenen Fasern an die Kontur eines Schaftes hat

sich in der Praxis als unkompliziert erwiesen. Die Anwendung eines vorimprägnierten Textils führt jedoch zu einer Einschränkung der Drapierbarkeit.

Um den Verarbeitungsaufwand für den Orthopädietechniker zu reduzieren, ist eine Technik geplant, die einer Tulpenblüte ähnelt und daher im weiteren Verlauf Tulpentechnik genannt wird. Dabei wird der Vorformling mit Einschnitten in Subpreforms unterteilt, die jedoch am distalen Ende verbunden sind. Voraussetzung für diese Technik ist eine Überdimensionierung der Vorformlinge, sodass eine ausreichende Überlappungszone entsteht. Abbildung 5.3 verdeutlicht das Prinzip der Tulpentechnik.

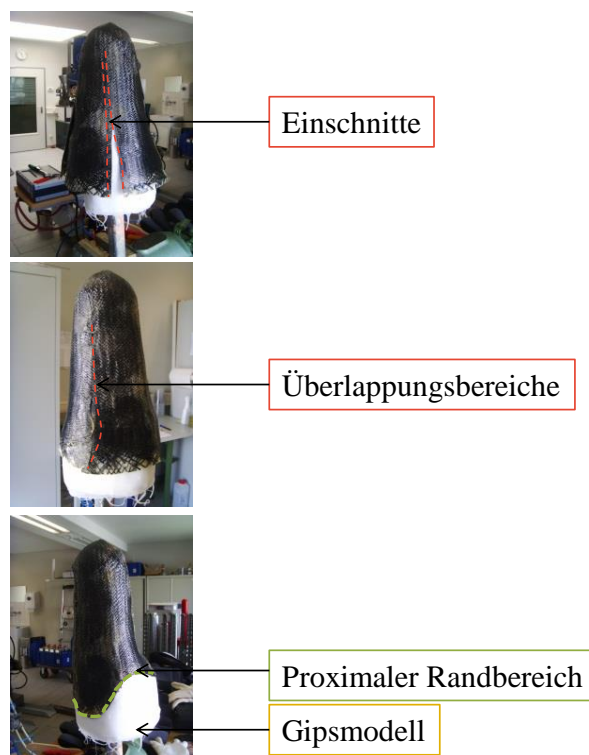


Abbildung 5.3: Herstellung eines Prothesenschaftes in Tulpentechnik

Der eingeschnittene Vorformling wird über das Gipsmodell des Stumpfes gezogen und thermisch an die Kontur angepasst. Die Überlappungsbereiche werden miteinander thermisch verbunden (verschweißt). Voraussetzung für diese Technik ist, dass sich das Polymer mit sich selbst thermisch verbinden lässt (thermisches Fügen). Die radiale UD-Verstärkung wird bei dieser Technik durchgeschnitten. Eine Lösung könnte das Anbringen einer Schlaufe sein, wie sie in Abbildung 5.4 zu erkennen ist. Durch das Verwenden eines UD-Bandes kann die radiale Verstärkung wieder hergestellt werden. Lagenanzahl und Positionierung der Schlaufe (innen und/oder außen) müssen auf die Anwendung abgestimmt werden.

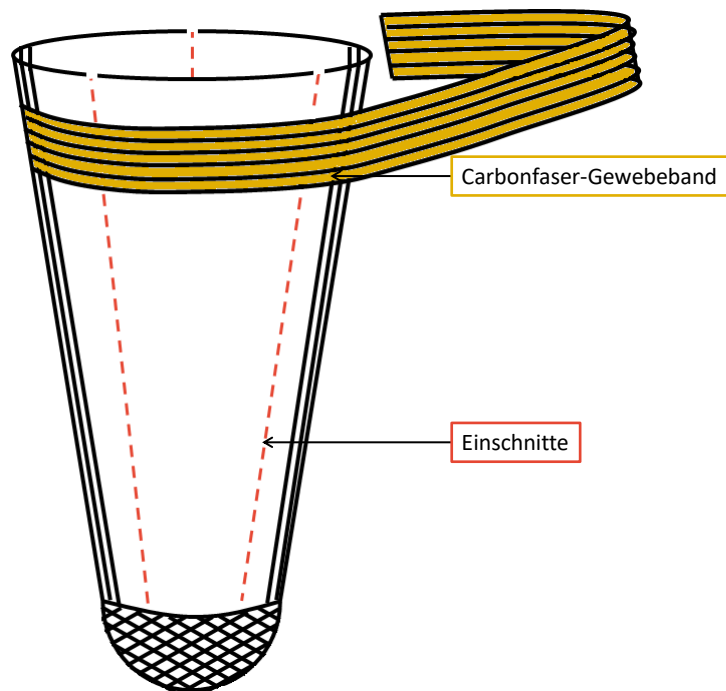


Abbildung 5.4: Carbonfaser-Gewebeband als Umfangsverstärkung

Die Herstellung eines Funktionsmusters, welches als Teilfunktion die Umformbarkeit zum Ziel hat, sowie die damit verbundene Festlegung des Lagenaufbaus kann dem in Abbildung 5.5 dargestellten Ablauf folgen.

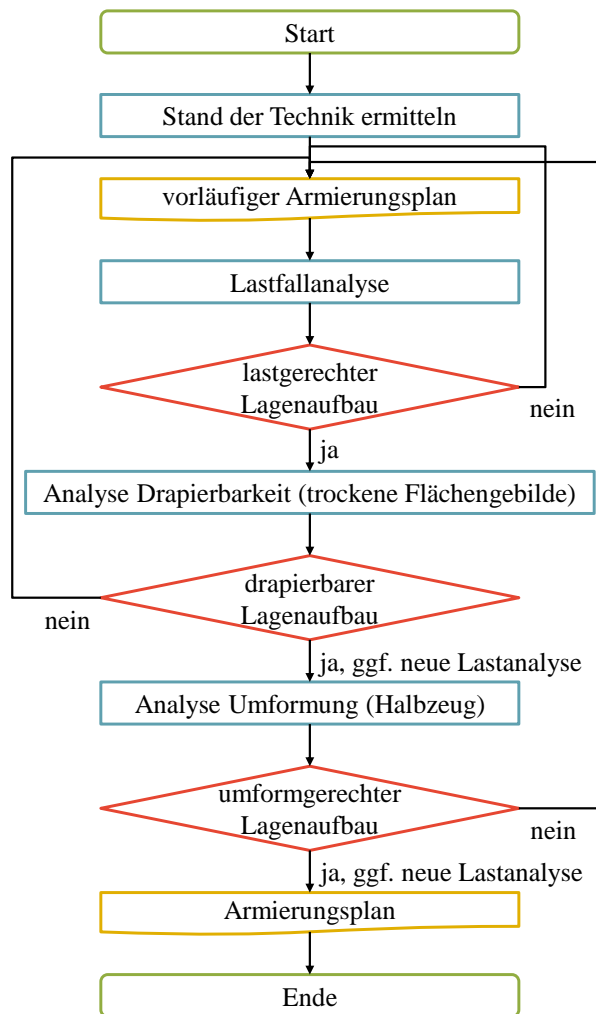


Abbildung 5.5: Vorgehensweise Definition Armierungsplan

Dabei wird das Zusammenspiel zwischen dem lastgerechten, drapierbaren und umformgerechten Lagenaufbau deutlich.

Ein lastgerechter Lagenaufbau konnte durch Zierold [81] theoretisch aufgezeigt werden (Kapitel 4.2.1). Inwiefern dieser zum Drapieren und Umformen geeignet ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Insbesondere für die Umformung ist dann die Auswahl der entsprechenden Matrix entscheidend (z. B. Viskosität während der Umformung).

Um eine systematische Betrachtung der Drapierbarkeit und Umformbarkeit durchführen zu können, müssen nicht nur die Prüfmethode sondern auch deren Bewertungskriterien definiert werden. Voraussetzung für die Definition eines Armierungsplanes ist daher die genaue Präzisierung der Begriffe Drapierbarkeit und Umformbarkeit inklusive ihrer Grenzen.

Für die Herstellung eines ersten Vorformlings wurden vier Größenklassen definiert, die 90 % des Marktes abdecken. Dieses Muster erfüllt noch nicht die vollständigen Funktionsanforderungen an einen thermisch verformbaren Vorformling.

6 Produktorientierte Charakterisierungsmethodik der Materialeigenschaften

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Materialcharakterisierungen diskutiert sowie der Zusammenhang zum Anforderungsprofil hergestellt. Die Einordnung der nachfolgenden Kapitel in den Gesamtzusammenhang der Arbeit ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

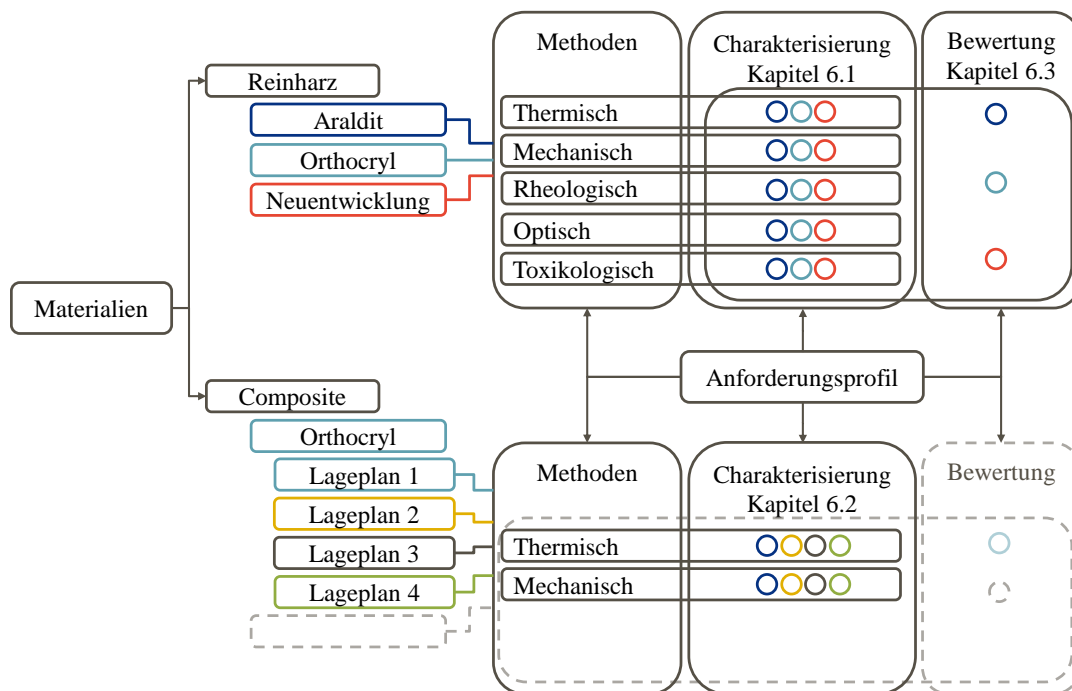


Abbildung 6.1: Einordnung der durchgeführten Materialcharakterisierung und -bewertung in die Gesamtsystematik

Die strukturierte Vorgehensweise kann für die Bewertung neuer Reinharze sowie neuer Lagepläne zur Entwicklung von Schaftsystemen genutzt werden. Modifizierungen bei der Anwendung der Systematik auf andere Produktentwicklungen sind notwendig und zu berücksichtigen.

Reinharze werden nicht nur hinsichtlich ihrer einzelnen Materialeigenschaften miteinander verglichen (Charakterisierung), sondern auch hinsichtlich ihrer Gesamteignung für die Entwicklung (Bewertung). Generalisierend lassen sie sich somit neue Materialien methodisch und konsequent in das Gesamtkonzept einordnen.

Auch die Verbundeigenschaften einer Matrix-Faser-Kombination lassen sich hinsichtlich der vordefinierten Methoden vergleichen (Charakterisierung). Der allgemeingültige Prozess kann auch für neue Matrix-Faser-Kombinationen Anwendung finden. Unterschiedliche Faserverbundwerkstoffe lassen sich miteinander vergleichen (Bewertung).

6.1 Charakterisierung der Reinharzproben

Die Charakterisierung der Proben am Reinharz-System wird analog den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die durch die Anforderungsanalyse definierten qualitativ beschriebenen Randbedingungen werden durch das Lastenheft in quantitativ vergleichbare Werte umgesetzt.

Die ausgewählten Methoden beschreiben das Matrix-Faser-System, stellen jedoch keine vollständige Betrachtung aller Eigenschaften dar. Da keine Mindestanforderungen für einen Prothesenschaft bekannt sind, werden die Ergebnisse mit den Referenzsystemen Araldit®-Gießharz und Orthocryl® Laminierharz verglichen.

Die durch Messungen erhaltenen Prüfergebnisse werden im Kontext mit den Anforderungen betrachtet und abgeglichen. Das folgende Kapitel überprüft somit die Hypothese aus Abbildung 1.2, dass Materialcharakterisierungen anhand der Prüfungen durchgeführt und mit den Anforderungen abgeglichen werden können: durch die Prüfmethode lassen sich Materialentwicklungen hinsichtlich ihrer Eignung zur Erfüllung definierter Eigenschaftsprofile charakterisieren. Darüber hinaus lassen sich die komplexen Zusammenhänge über Wertungsmerkmale miteinander vergleichen.

Die Zusammenhänge zwischen der Initiatorkonzentration bzw. einer nachträglichen Temperung und den Eigenschaften werden, wie in Abbildung 1.3 darstellt, an dem Standardsystem Orthocryl® Laminierharz untersucht. Neuentwicklungen, die sich in grundlegenden Voruntersuchungen als geeignet und interessant erweisen, können entsprechend der gleichen Systematik untersucht werden.

Es werden sowohl die Neuentwicklungen als auch die bestehenden Systeme als Referenzen charakterisiert. Dabei werden (1) die bestehenden Systeme erstmalig in diesem Umfang betrachtet, (2) die Neuentwicklungen systematisch hinsichtlich ihrer Eignung bewertet und (3) dadurch die Charakterisierungsmethodik wissenschaftlich sinnvoll dargestellt.

6.1.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Harzproben zur thermischen Analyse mittels DSC haben eine Masse von 7 bis 16,5 mg. Darüber hinaus wird der Initiator in Pulverform (3,2 mg) untersucht. Alle Proben werden unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) in einem hermetisch verschlossenen Tiegel gemessen, um Reaktionen mit der Umgebung zu vermeiden. Es könnte beispielsweise sonst zu einer Inhibierung des Initiators durch Sauerstoff kommen. Außerdem werden dadurch Verdunstungseffekte nahezu ausgeschlossen.

Das Araldit[®]-Gießharz zeigt, wie in Abbildung 6.2 zu erkennen, im Bereich von 50 bis 70 °C einen Glasübergang. Der endotherme Peak einer ungetemperten Probe ist aus der Literatur bekannt und wird als Enthalpielaxation beschrieben [95], die bei physikalisch gealterten Proben (z. B. Lagerung unterhalb der Glasübergangstemperatur) auftreten kann. Die getemperten Proben entsprechen einer Lagerung oberhalb der Glasübergangstemperatur und weisen keinen Relaxationspeak auf. Außerdem zeigt sich nach dem Glasübergang ein breiter exothermer Bereich mit einem Peak bei 140 °C. Dieser ist mit einem roten Pfeil und einer roten, gestrichelten Linie in der Abbildung 6.2 gekennzeichnet. Eine nachträgliche Temperung (24 h, 80 °C) oberhalb des Glasübergangs lässt den exothermen Bereich verschwinden. Es ist daher zu erwarten, dass durch die Temperung eine nachträgliche Reaktion stattgefunden hat. Diese ist ebenfalls in der Literatur beschrieben [95].

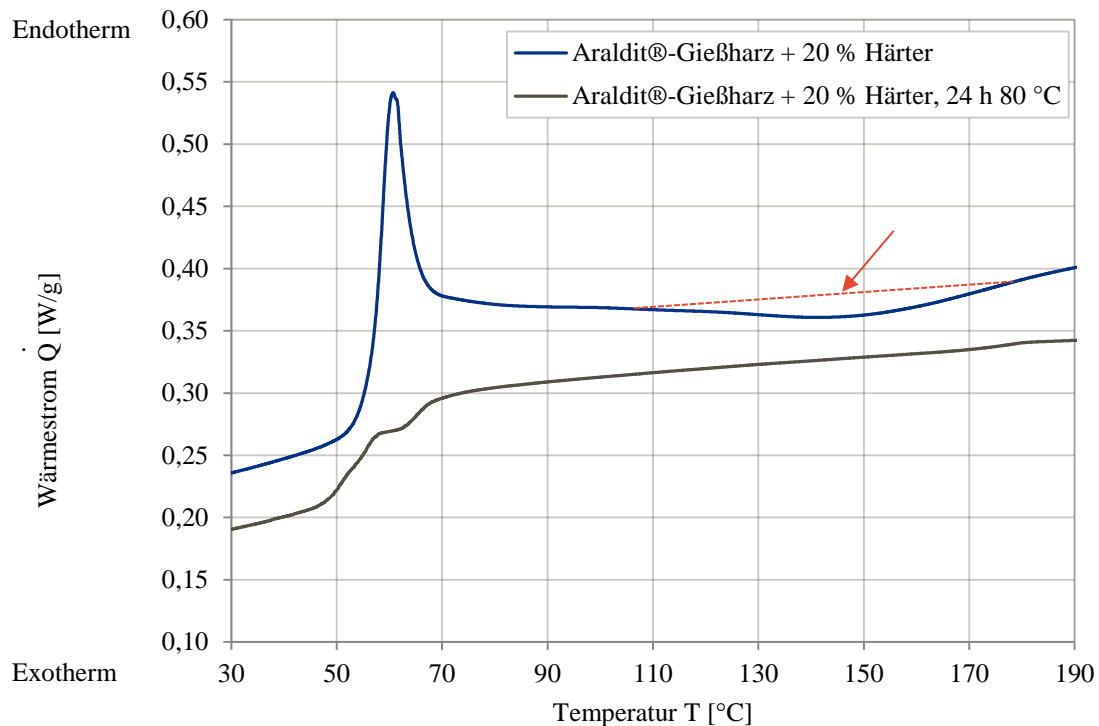


Abbildung 6.2: DSC Araldit®-Gießharz

Die untersuchten Orthocryl® Laminierharze weisen die in Abbildung 6.3 dargestellten DSC-Kurven auf. Der Glasübergangsbereich befindet sich zwischen 60 und 80 °C. In Abhängigkeit vom Initiatoranteil zeigen sich exotherme Peaks oberhalb des Glasübergangs. Mit zunehmendem Initiatorgehalt steigt die freiwerdende Enthalpie. Der Peak verschiebt sich mit zunehmendem Initiatorgehalt zu niedrigeren Temperaturen. Die Reaktionspeaks der ungetemperten Proben weisen einen asymmetrischen Verlauf auf bzw. die Probe mit 6 % Initiator weist sogar zwei exotherme Spitzenwerte auf.

Ursachen für die Entstehung eines exothermen Peaks können sein:

- Zersetzung des Initiators
- Polymerisation von Restmonomeren.

Auch in der Literatur werden die Zersetzung von Initiator und/oder die Polymerisation von Restmonomeren beschrieben [96]. Weitere Untersuchungen zeigen, dass der exotherme Peak hauptsächlich vom Initiator verursacht wird [96]. Je höher der Initiatorgehalt der Probe, desto stärker kann eine nachträgliche Reaktion stattfinden. Die Ausbildung von zwei exothermen Peaks wird in der Literatur jedoch nicht beschrieben. Die Ursache konnte mit Hilfe der in dieser Arbeit durchgeführten thermischen sowie chemischen Untersuchungen nicht geklärt werden.

Durch eine ergänzende Temperung oberhalb des Glasübergangs findet eine nachträgliche Reaktion statt, sodass bei den getemperten Proben keine weiteren Reaktionspeaks zu erkennen sind. Diese Temperung erhöht somit die Reproduzierbarkeit des Gesamtsystems, da keine ungeklärten thermischen Effekte auftreten, sondern nur die charakteristischen thermischen Materialeigenschaften.

Eine Verdunstung von Monomeren oder anderen Bestandteilen kann, da mit hermetisch geschlossenem Tiegel gearbeitet wird, ausgeschlossen werden.

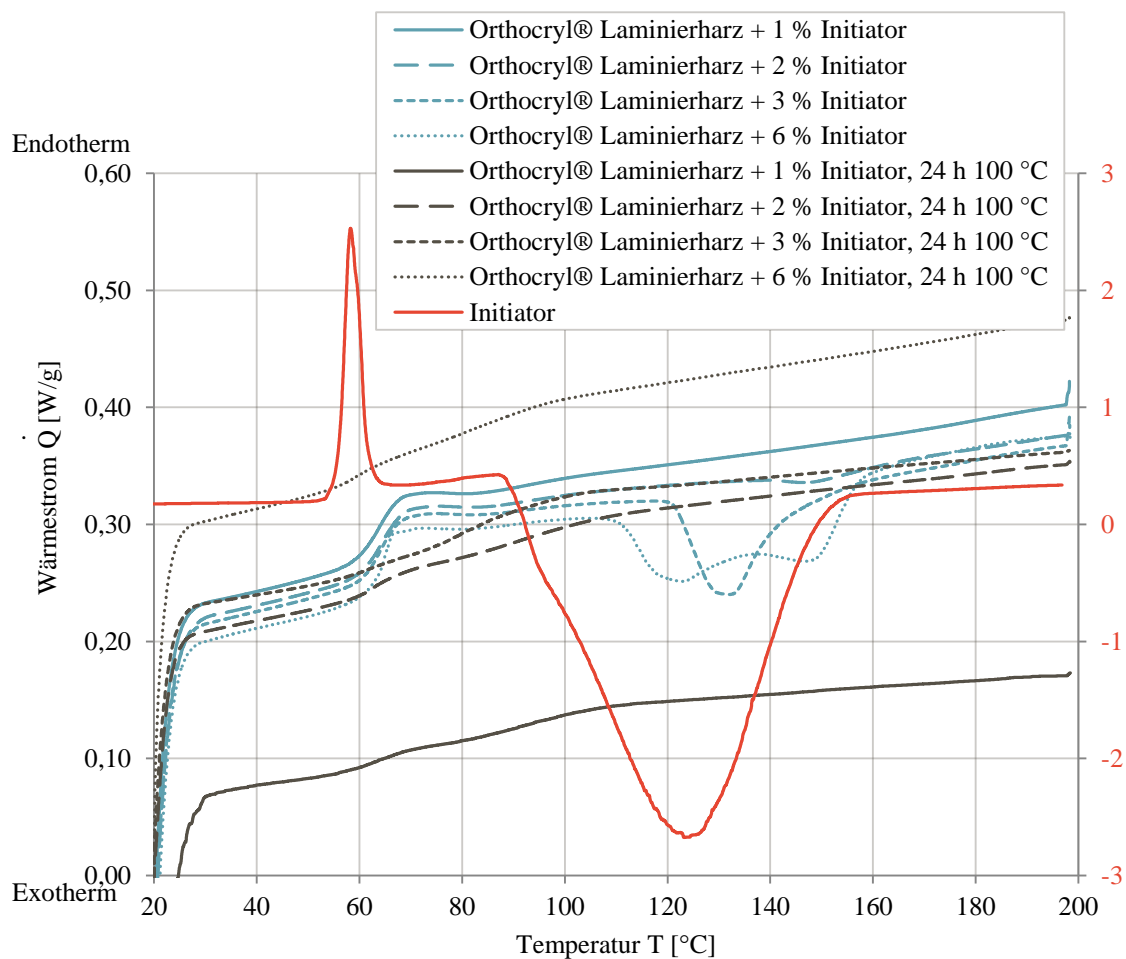


Abbildung 6.3: DSC Orthocryl® Laminierharz

Frisch hergestellte Proben, die direkt nach einer Härtungsdauer von unter 2 Stunden gemessen werden, zeigen darüber hinaus bei 61 °C einen exothermen Reaktionspeak, der mit einer Polymerisation erklärt werden kann. Gemäß Abbildung 2.1 wird das Acrylpolymer bzw. Restmonomere durch Lagerung bzw. Temperung in das Netzwerk eingebaut. Bei den ungetemperten Proben aus Abbildung 6.3 ist dieser Reaktionspeak nicht zu erkennen, da die Probekörper nach ihrer Herstellung bei Raumtemperatur einige Zeit gelagert wurden. Eine Überlagerung des exothermen Reaktionspeaks mit

dem endothermen Glasübergang kann nahezu ausgeschlossen werden. Ein Reaktionspeak beginnt bereits ab 40 – 45 °C.

Der reine Initiator weist einen endothermen Schmelzpeak bei 52 °C auf. Ein scharfer endothermer Peak des reinen BPO (BPO-Anteil 98 %) durch den Schmelzvorgang wird auch in der Literatur beobachtet [97]. Dabei liegen die Werte der Schmelztemperatur für den reinen Initiator höher als der in dieser Arbeit gemessene. Der verwendete Initiator besitzt einen BPO-Anteil von ca. 40 – 55 % [98]. Grund hierfür ist eine Erhöhung der Stabilität durch Phlegmatisierungsmittel.

Wird für die Berechnung des Aushärtegrades der jeweilige exotherme Peak zugrunde gelegt und mit der Gesamtreaktionsenthalpie ins Verhältnis gesetzt, kann Folgendes festgestellt werden:

- Das Araldit[®]-Gießharz hat ungetempert einen Aushärtegrad von > 98 %. Durch die bereits nahezu vollständige Aushärtung bei RT sind geringe Einflüsse auf die untersuchten Eigenschaften (z. B. Mechanik) zu erwarten.
- Der Aushärtegrad des ungetemperten Orthocryl[®] Laminierharzes ist vom Initiatoranteil abhängig. Höhere Initiatoranteile führen zu geringen Aushärtegraden. Lediglich bei 1 % Initiator zeigt sich eine nahezu vollständige Aushärtung. Daher ist eine Nachtemperung, insbesondere bei hohen Initiatoranteilen, wichtig. Dennoch beträgt der Aushärtegrad bei 6 % Initiator (Maximalkonzentration) mehr als 94 %.

Zu beachten ist jedoch, dass auch bei Raumtemperatur eine Nachreaktion stattfinden kann und somit die Probekörper einen etwas geringeren (kürzere Lagerzeit) oder höheren Aushärtegrad (längere Lagerzeit) haben können als die DSC-Messungen. Prinzipiell findet diese Nachreaktion jedoch bei Raumtemperatur sehr langsam statt. Für Orthocryl[®] Laminierharz ist zusätzlich die Einschränkung zu beachten, dass der exotherme Reaktionspeak auch durch die Zersetzung des Initiators verursacht werden kann (tatsächlicher Aushärtegrad wäre dann höher). Daher sind die genannten Aushärtegrade als Orientierungswert zu verstehen.

6.1.2 Schlagzähigkeit

Die Schlagzähigkeit Charpy, ungekerbt a_{CU} der Reinharzproben wird mit Charpy-Probekörpern ohne Kerbe ermittelt. Der Hammer wird so ausgewählt, dass die ermittelte Verlustenergie 20 – 80 % des Hammerwertes beträgt. Ausgewertet werden der Mittelwert und die Standardabweichung aus 10 Messungen.

Die Mittelwerte der ungetemperten Proben sind in Abbildung 6.4 mit Angabe der Streuung grafisch aufbereitet dargestellt. Die Schlagzähigkeit des untersuchten Epoxidharzes übertrifft die Schlagzähigkeitswerte von Orthocryl[®] Laminierharzen bzw. den AP 15.01-Systemen deutlich. Ein Zusammenhang zwischen den in Tabelle 4.1 genannten Bestandteilen der AP 15.01-Systeme und der Schlagzähigkeit kann nicht erkannt werden. Alle untersuchten Neuentwicklungen weisen eine gleiche Konzentration an Schlagzähigkeitspolymer auf, weshalb keine großen Unterschiede zwischen den Harzen zu erkennen sind. Da die Konzentrationen an Verdickerpolymer, Weichmacher, Regler, Vernetzer und Überschuss an Furfurylmethacrylat nicht systematisch verändert wurden, lassen sich keine allgemeingültigen Aussagen treffen. Es wird deutlich, wie wichtig systematische Vorgehensweisen für die Forschung und Entwicklung sind. Ohne eine strukturierte Herangehensweise, die als Ausgangspunkt die Definition des Zieles hat, ist mit Einschränkungen beim Gewinn von Erkenntnissen zu rechnen. Die Kooperation mit Industriepartnern sollte daher eine abgestimmte, wissenschaftliche Vorgehensweise haben.

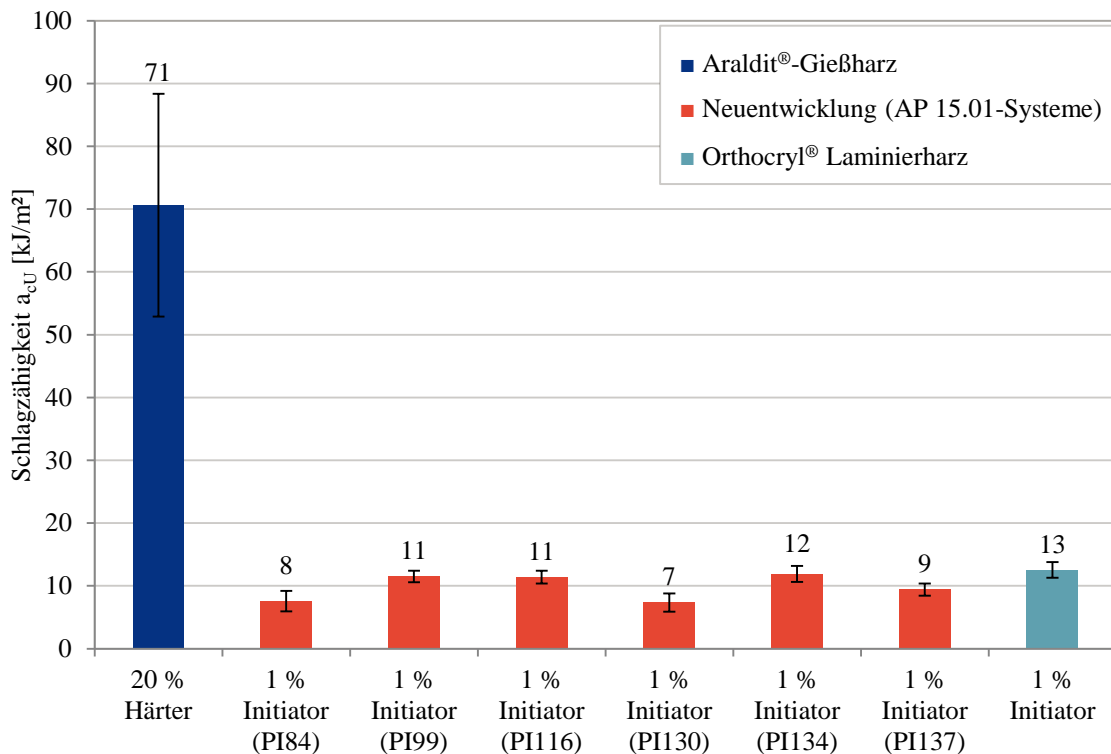


Abbildung 6.4: Schlagzähigkeit Reinharzproben

Ein Einfluss des Initiatoranteils im Standardsystem Orthocryl® Laminierharz auf die Schlagzähigkeit ist in den untersuchten Anteilen ein bis sechs Prozent insbesondere bei den getemperten Proben zu erkennen. Höhere Initiatoranteile führen, wie in Abbildung 6.5 zu erkennen, zu einer Reduzierung der Schlagzähigkeit. Eine Erklärung laut Literatur ist der Zusammenhang zum Polymerisationsgrad. Wenn die Initiatorkonzentration steigt, nimmt der Polymerisationsgrad gemäß Koltzenburg et al. ab [99]. Die Senkung des Polymerisationsgrades bewirkt eine Reduzierung der Schlagzähigkeit [100]. Bei dem vorliegenden System werden jedoch Monomer- und Initiatorreste die geringen Unterschiede verursachen (insbesondere bei höheren Initiatorkonzentrationen), da die Molmassenverteilung sich nahezu kaum verändert (siehe Tabelle 2.3). Es kann daher auch bei geringen Initiatorkonzentrationen (1 %) von einer Überdosierung des Initiators hinsichtlich der Monomer- und Initiatorreste nach der Reaktion gesprochen werden.

Eine Nachtemperung der untersuchten Orthocryl® Laminierharze führt zu einer leichten Erhöhung der Schlagzähigkeit. Die Schlagzähigkeiten sind mit Literaturwerten von PMMA vergleichbar, die im Bereich von 11 kJ/m² bis 30 kJ/m² liegen [19].

Das Araldit®-Gießharz weist eine hohe Streuung der Ergebnisse auf, sodass weitere Untersuchungen notwendig sind, um einen Zusammenhang zwischen Temperung und Schlagzähigkeit zuverlässig treffen zu können. Vergleiche mit Literaturwerten zeigen, dass die erreichten Schlagzähigkeitswerte für Epoxidharze sehr gut sind [19].

Tendenziell weisen Thermoplaste, wie in Kapitel 2.1.2 genannt, eine höhere Schlagzähigkeit auf als Duromere. Diese prinzipielle Aussage trifft auf den Vergleich Araldit®-Gießharz (Duromer) und Orthocryl® Laminierharz (teilvernetzter Thermoplast) nicht zu.

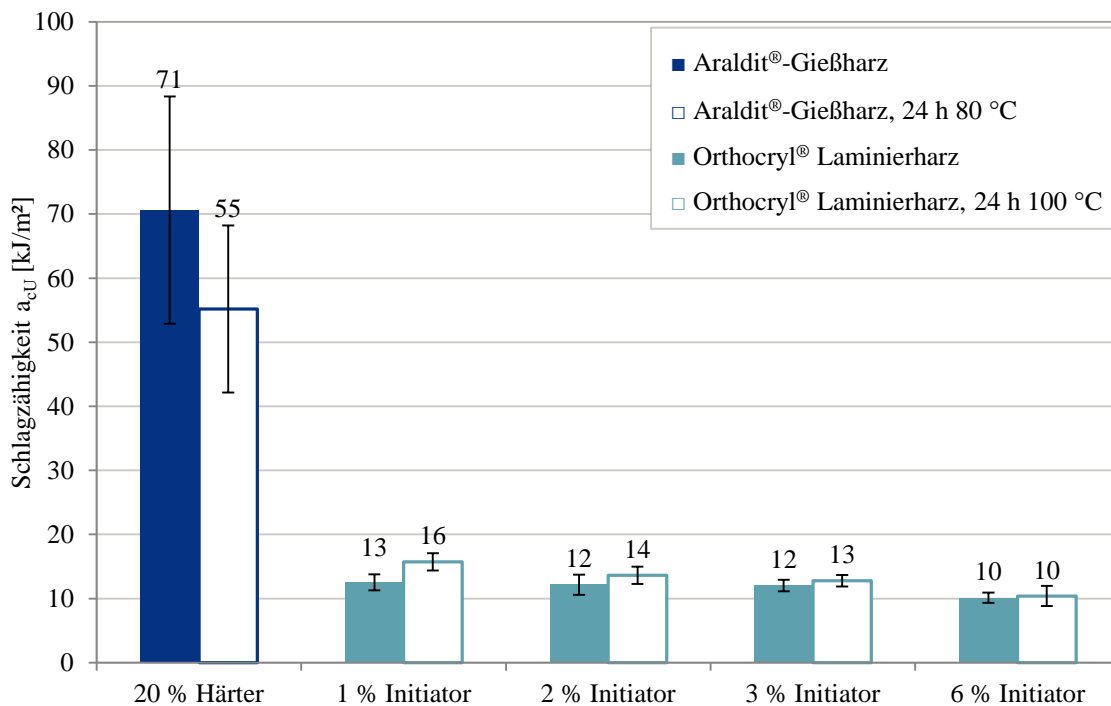


Abbildung 6.5: Vergleich Schlagzähigkeit Referenzproben, ungetempert und getempert

Der zu erreichende Mindestwert der Schlagzähigkeit für eine Neuentwicklung wird definiert als der unterste Schlagzähigkeitswert einer Referenzprobe. Das neue Harzsystem sollte eine Schlagzähigkeit von mindestens 13 kJ/m² (Orthocryl® Laminierharz) aufweisen. Als wünschenswert wird eine Schlagzähigkeit von 71 kJ/m² erachtet, welche dem Maximalwert der Referenzsysteme entspricht. Ein weiterer Entwicklungsbedarf bezüglich der Schlagzähigkeit von AP 15.01-Systemen ist in Abbildung 6.4 zu erkennen, da keine der Neuentwicklungen die Zielfunktion zwischen 13 und 71 kJ/m² erreicht. Im Anwendungsfall könnte es bei einer niedrigen Schlagzähigkeit zu einem schnelleren Versagen/Brechen des Prothesenschaftes, z. B. durch einen Sturz kommen.

Einschränkend muss jedoch gesagt werden, dass mit diesen Ergebnissen das vollständige Schlagzähigkeitsverhalten nicht charakterisiert ist und eine Korrelation zu Bauteiltests nicht bekannt ist. Insbesondere eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit ist, auch in Hinblick auf die spätere Anwendung, interessant. Weitere Erkenntnisse würden Versuche bei tiefen Temperaturen liefern. In einem Artikel von Gerschutz et al. wird eine Prüftemperatur von $-8,7\text{ °C}$ für Testschäfte vorgeschlagen [101]. Diese Definition einer Testbedingung kann auch für faserverstärkte Definitivschäfte Anwendung finden. Zuvor sollte jedoch die Prüftemperatur mit den zu erwartenden Umgebungsbedingungen der angestrebten Märkte abgeglichen werden.

6.1.3 Zugversuch

Die Zugfestigkeit σ_M und der E-Modul E werden an 1B-Probekörpern ermittelt. Ausgewertet werden der Mittelwert sowie die Standardabweichung aus 10 Messungen. Die Ergebnisse der ungetemperten Proben sind in Abbildung 6.6, Abbildung 6.8 und Abbildung 6.10 zusammengefasst.

Der E-Modul ist bei dem untersuchten Epoxidharz am größten. Alle getesteten AP 15.01-Systeme weisen einen höheren E-Modul auf als das Referenzsystem Orthocryl[®] Laminierharz. Das Harz AP 15.01 PI116 hat eine hohe Streuung. Von den zehn gemessenen Probekörpern haben zwei besonders hohe Werte (Probekörper 2: 3.399 MPa und Probekörper 4: 4.029 MPa). Auch bei einer Betrachtung des Mittelwertes ohne diese beiden Extremwerte liegt der E-Modul bei 2.452 MPa und somit oberhalb der Referenzsysteme.

Die Messwerte der Probekörper 2 und 4 weisen im Bereich der Hooke'schen Geraden eine starke Abweichung zur Regressionsgeraden auf. Das Bestimmtheitsmaß ist bei diesen beiden Proben deutlich kleiner (0,99911 und 0,99377) als bei den anderen Probekörpern dieser Messung (zwischen 0,99992 und 0,99996). Die Ursache für diese Abweichung konnte nicht ermittelt werden.

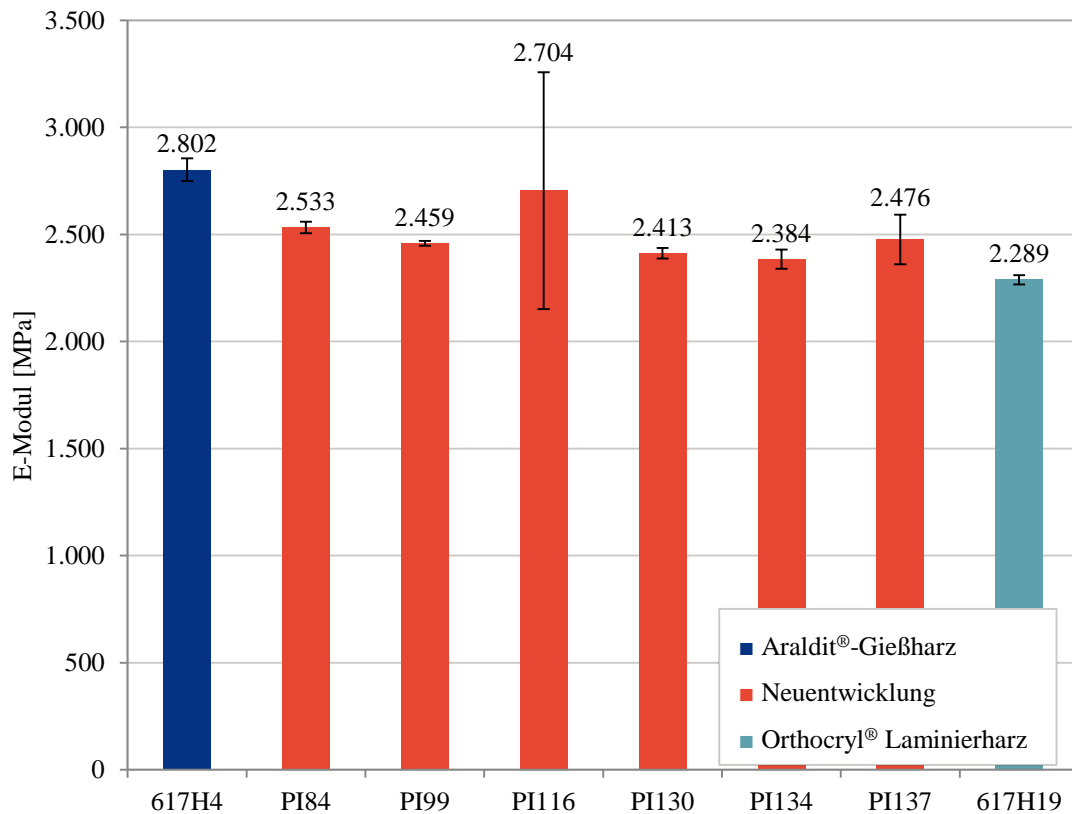


Abbildung 6.6: E-Modul Reinharzproben

Ein Einfluss des Initiatoranteils auf den E-Modul ist im dargestellten Bereich bei den getemperten Proben zu erkennen. Untersuchungen von Vazquez an Knochenzement auf Basis von PMMA zeigen, dass es eine optimale BPO-Konzentration für mechanische Werte von Acrylharzen gibt [102]. Für den untersuchten Anwendungsfall von Vazquez liegt die optimale BPO-Konzentration bei 1,5 %. Für das Orthocryl® Laminierharz liegt die optimale Initiator-Konzentration bei ca. 3 % (bezogen auf den E-Modul und die Zugfestigkeit) und einer anschließenden Temperung. Zu berücksichtigen ist, dass der Initiator zu 40 % bis 55 % aus BPO besteht. Somit ist die optimale BPO-Konzentration von Vazquez mit der in dieser Arbeit ermittelten Konzentration vergleichbar. In Abbildung 6.7. ist außerdem zu erkennen, dass der E-Modul mit Temperung bei den Orthocryl® Laminierharzen zunimmt. Für das Araldit®-Gießharz hat die gewählte Temperung keinen Einfluss.

Durch die Temperung werden die Anteile der löslichen Bestandteile des Polymers gesenkt. Dabei werden Reste an Monomeren und Initiator entfernt. Ein erhöhter Anteil an vernetztem Polymer führt wiederum zu einer erhöhten Festigkeit und Steifigkeit, während die Dehnung abnimmt [103].

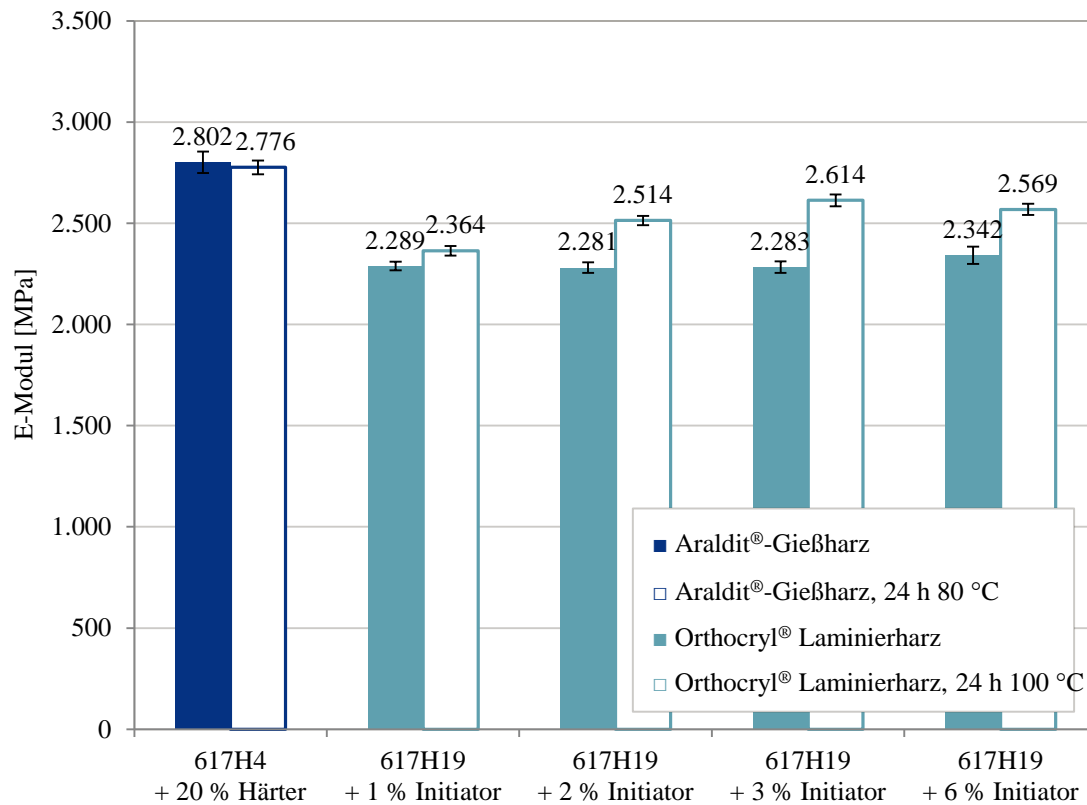


Abbildung 6.7: Vergleich E-Modul Referenzproben, ungetempert und getempert

Auch die Zugfestigkeit σ_M der Reinharzproben liegt bei dem Epoxidharzsystem am höchsten. Dies kann in Abbildung 6.8 nachvollzogen werden.

Das AP 15.01 PI84 Harz weist eine hohe Streuung auf. Es ist davon auszugehen, dass insbesondere die Probenpräparation einen starken Einfluss auf die Messwerte hat. Die Proben des Harzes AP 15.01 PI84 weisen eine geringe Schlagzähigkeit sowie Bruchdehnung auf und lassen sich dadurch schlecht fräsen. Teilweise sind Absplitterungen am Probenrand zu erkennen, die das Ergebnis der Zugfestigkeit negativ beeinflussen können. Vier Zugfestigkeitswerte liegen zwischen 18 und 33 MPa und damit unterhalb des Mittelwertes. Sechs Werte liegen zwischen 42 MPa und 51 MPa und somit oberhalb des Mittelwertes. Das Material hat somit prinzipiell das Potenzial, Zugfestigkeitswerte σ_M von ca. 51 MPa zu erreichen, kann es aber aufgrund verschiedener Einflussfaktoren (z. B. Probenpräparation) nicht statistisch abgesichert erreichen. Die Reproduzierbarkeit hoher mechanischer Werte kann aufgrund der Probenpräparation nicht gewährleistet werden.

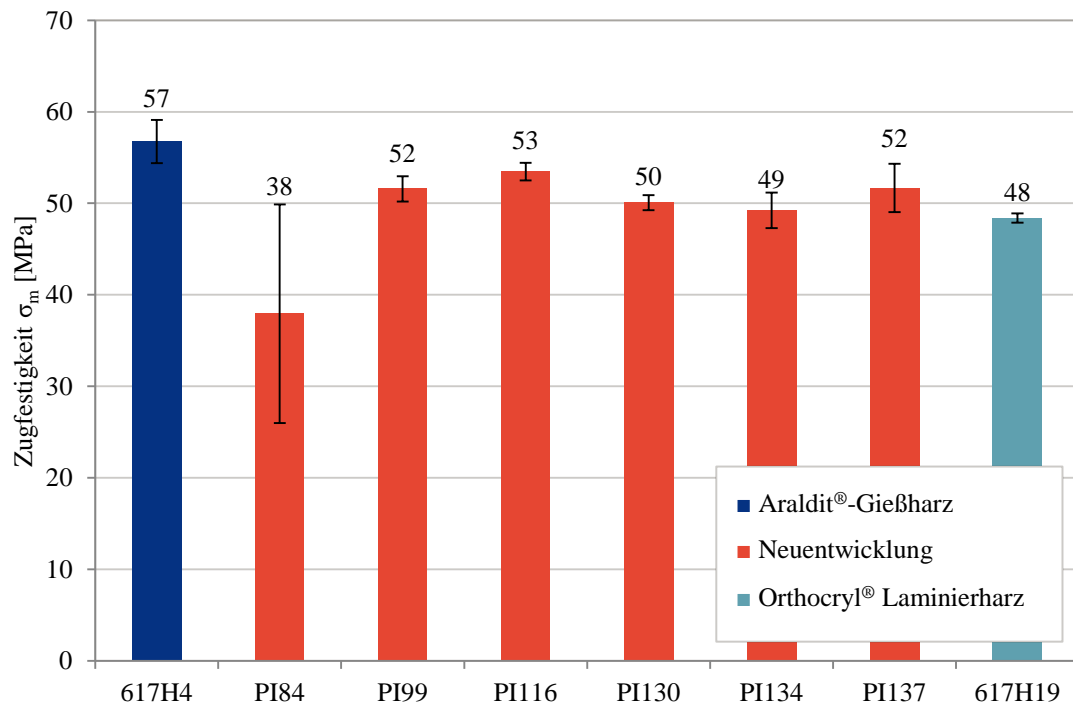


Abbildung 6.8: Zugfestigkeit Reinharzproben

Wie bei dem E-Modul lässt sich auch bei der Zugfestigkeit ein Einfluss der Temperung auf die Werte bei Orthocryl® Laminierharzen erkennen. Abbildung 6.9 stellt die Mittelwerte der verschiedenen Proben im Vergleich dar. Eine nachträgliche Temperung erhöht und verbessert somit die Zugfestigkeit bei allen untersuchten Initiatorkonzentrationen.

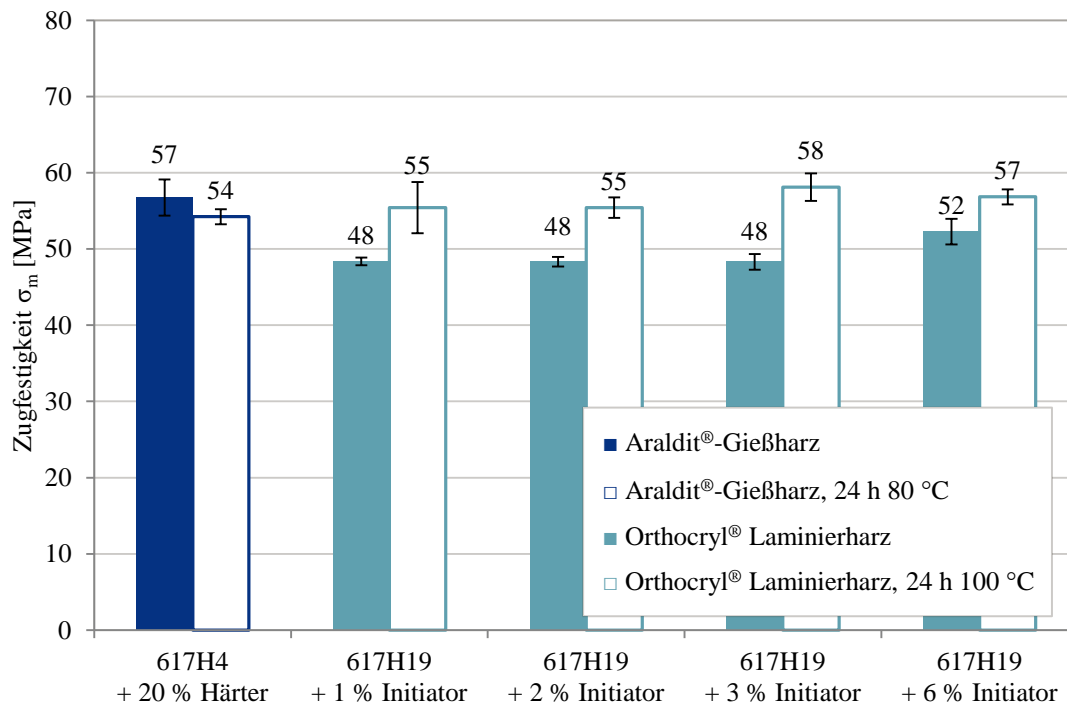


Abbildung 6.9: Vergleich Zugfestigkeit Referenzproben, ungetempert und getempert

Die Ermittlung des E-Moduls und der Zugfestigkeit sind relevante Messmethoden zur Ermittlung der Kenngröße Stabilität. Die vorher im Lastenheft definierte Spezifikation für Neuentwicklungen kann mit den AP 15.01-Systemen erfüllt werden. Ausnahme bildet das System AP 15.01 PI84, da die hohen Streuungen der Zugfestigkeitswerte keine zuverlässige Aussage ermöglichen. Die Zugfestigkeit des Systems wird bei der zusammenfassenden Bewertung mit dem Mittelwert einfließen.

Ein Vergleich der Spannungs-Dehnungskurven, siehe Abbildung 6.10, zeigt eine hohe Bruchdehnung der Neuentwicklungen AP 15.01 PI130 und AP 15.01 PI134. Diese Materialien sind somit duktiler, was sich auch an einer teilweise deutlichen Einschnürung der Werkstoffe zeigt. Beide Harze besitzen einen geringen Regleranteil. Ein geringer Regleranteil bedeutet, dass der Polymerisationsgrad höher ist [99] und somit die Dehnung größer. Das Harz mit dem größten Regleranteil (PI84) weist entsprechend dieser Korrelation die geringste Bruchdehnung auf. Auch im Vergleich zu den Standardharzsystemen ist die Bruchdehnung gering. Die Standardharzsysteme haben eine um Faktor 2 höhere Bruchdehnung.

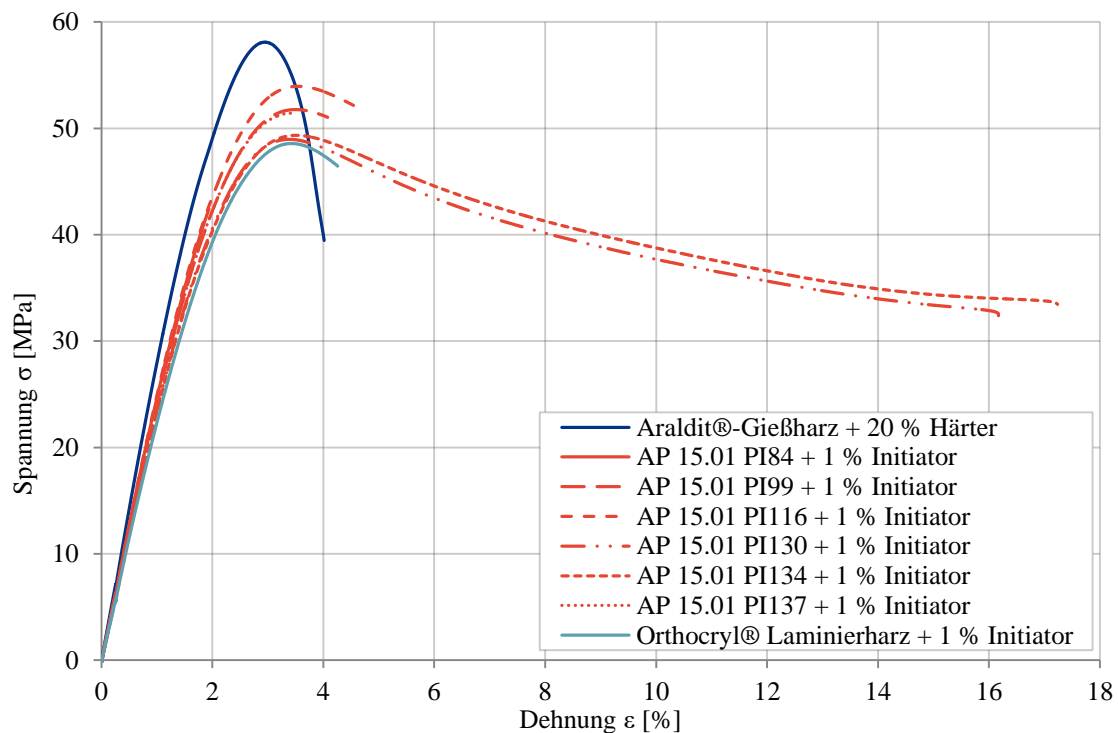


Abbildung 6.10: Spannungs-Dehnungs-Kurven Reinharzproben

Der Vergleich zwischen Schlagzähigkeitswerten und den Spannungs-Dehnungs-Kurven zeigt, dass das Werkstoffverhalten von der Beanspruchungsart (Prüfgeschwindigkeit) abhängig ist. Die Bruchdehnungswerte der Werkstoffe AP 15.01 PI 130 und AP 15.01 PI 134 im Zugversuch sind vergleichbar. Demgegenüber stehen die unterschiedlichen Schlagzähigkeitswerte beider Harze (siehe Abbildung 6.4).

Mikroskopische Aufnahmen (Digitalmikroskop VHX-5000, Fa. Keyence) der jeweiligen Bruchflächen sind in Abbildung 6.11 als Übersicht dargestellt. Dabei handelt es sich um Übersichtsaufnahmen. Durch Tiefenzusammensetzung wird ein gesamtcharfes Bild erzeugt. Die Bruchflächen wirken dadurch eben.

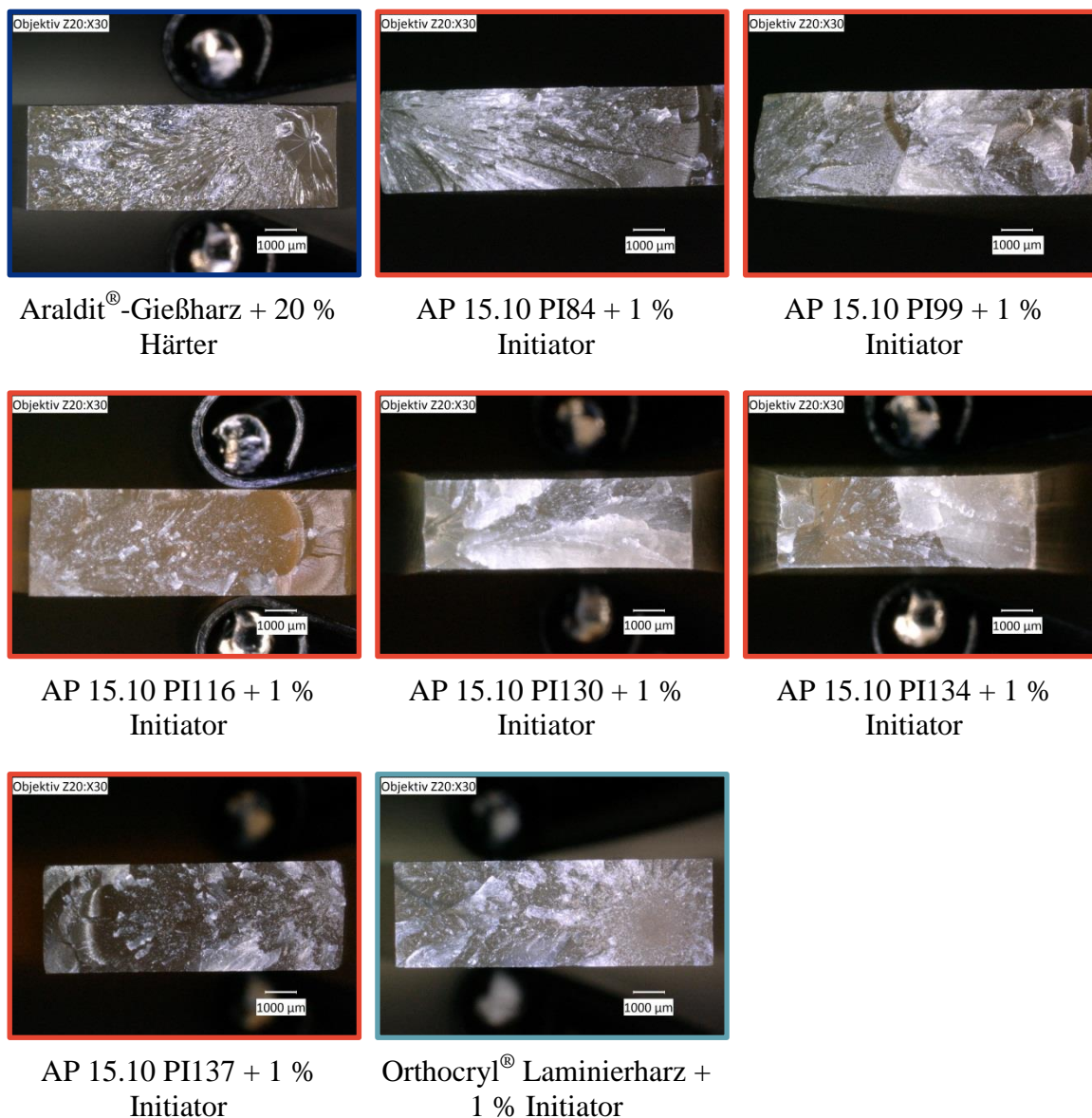


Abbildung 6.11: Mikroskopische Aufnahme der Bruchflächen von Reinharzen
(Vergrößerung: x30)

Die Aufnahme der Probe vom Araldit®-Gießharz lässt den Beginn der Schädigung am deutlichsten erkennen. Im rechten Bildrand ist der Beginn des Versagens, vermutlich eine Luftblase im Material, mit einem anschließenden Bruchspiegel eines Gewaltbruches zu erkennen. Dieser ist für Epoxidharze typisch [104].

Der Verlauf des Bruches ist meist an dem strahlenförmigen Verlauf vom Schädigungsursprung weg zu erkennen.

Gut festzustellen ist außerdem die Einschnürung der Proben PI130 und PI134 durch die reduzierte Bruchfläche. Außerdem zeigen die vom Schädigungsursprung etwas weiter

entfernten Zonen eine höhere Duktilität des Materials. Der ausgeprägten Dehnung des Werkstoffes (siehe auch Abbildung 6.10) folgt ein Gewaltbruch. Zu beachten ist, dass beide Systeme eine sehr hohe Streuung der Bruchdehnungswerte aufweisen (PI130: 12,7 +/- 9,3 % sowie PI134: 17,7 +/- 10,8 %). Es gibt somit Probekörper ohne Einschnürung (geringe Bruchdehnung) als auch mit Einschnürung (hohe Bruchdehnung). Ursache für die unterschiedliche Ausprägung des Merkmals Bruchdehnung wird das Vorhandensein von Inhomogenitäten (z. B. Luftblasen, Mischungsfehler) in den Proben sein. Eine nachträgliche eindeutige Zuordnung von Inhomogenitäten und Bruchdehnungswerten ist jedoch nicht möglich.

Der Vergleich der Spannungs-Dehnungskurve ungetemperter und getemperter Araldit®-Gießharz-Proben in Abbildung 6.13 zeigt die Zunahme der Duktilität einer getemperten Probe.

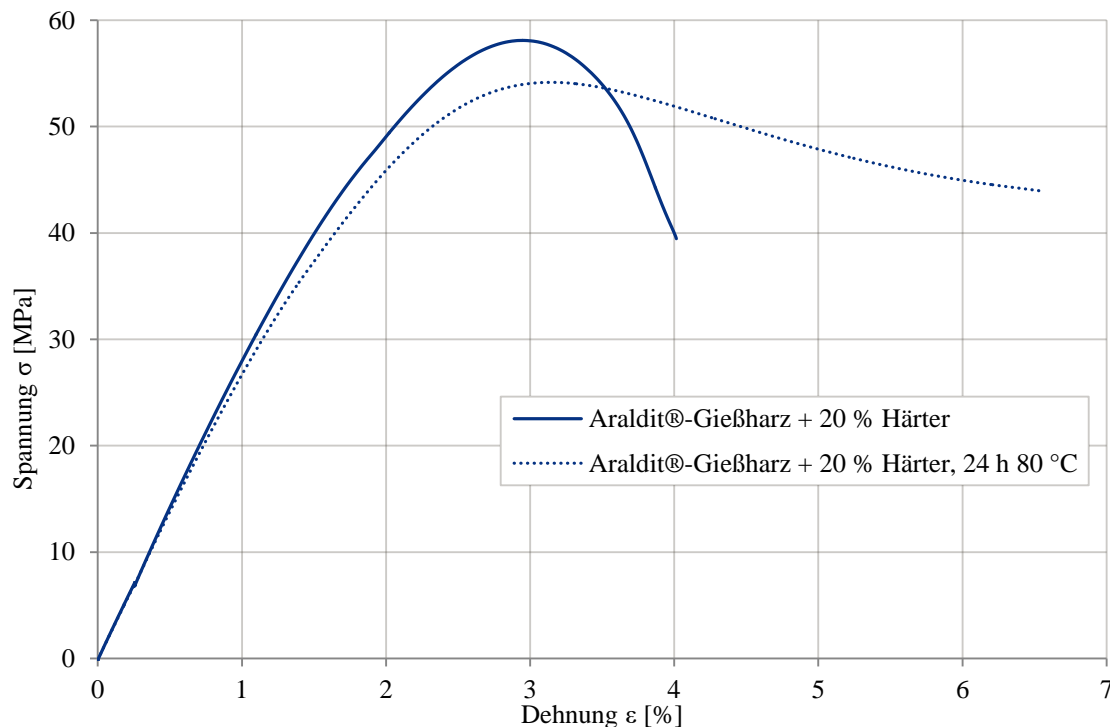


Abbildung 6.12: Vergleich Spannungs-Dehnungs-Kurven Araldit®-Gießharz, ungetempert und getempert

Das getemperte Araldit®-Gießharz weist eine ausgeprägte plastische Verformung auf, bevor es bricht. Bei einem Duomer wie Epoxidharz ist tendenziell, im Vergleich zu einem Thermoplasten, eher mit einem Sprödbbruch zu rechnen. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve sollte daher nur eine geringe plastische Verformung ausweisen. Interessanterweise weist das untersuchte Araldit®-Gießharz die größte plastische

Verformung von 6,5 % vor dem Bruch auf. Diese Zunahme der Bruchdehnung durch Temperung ist auch von anderen Araldit®-Harzen bekannt [105].

Die Gegenüberstellung ungetemperter und getemperter Orthocryl® Laminierharzproben ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Zu erkennen ist eine leichte Versprödung durch Temperung.

Die Dehnfähigkeit des Orthocryl® Laminierharzes nimmt entsprechend der Zunahme des vernetzten Anteils im Polymer durch Temperung leicht ab.

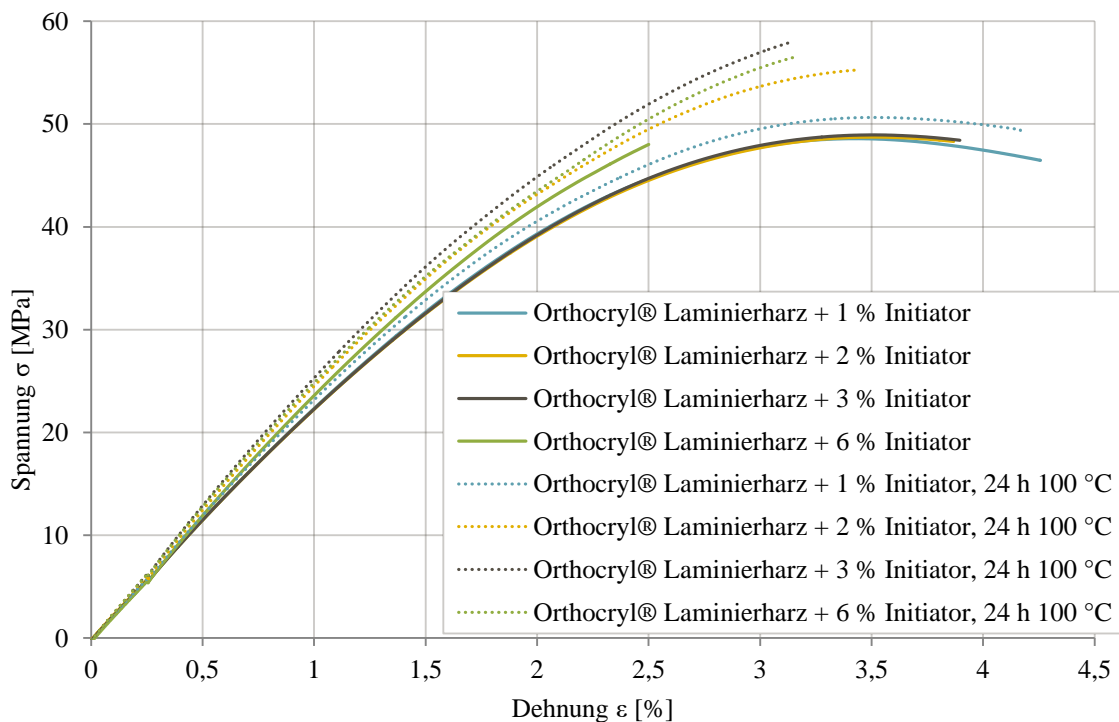


Abbildung 6.13: Vergleich Spannungs-Dehnungs-Kurven Orthocryl® Laminierharz, ungetempert und getempert

Ein Vergleich der mikroskopischen Bruchflächen von ungetemperten Proben im Vergleich zu getemperten Proben ist in Abbildung 6.14 dargestellt.

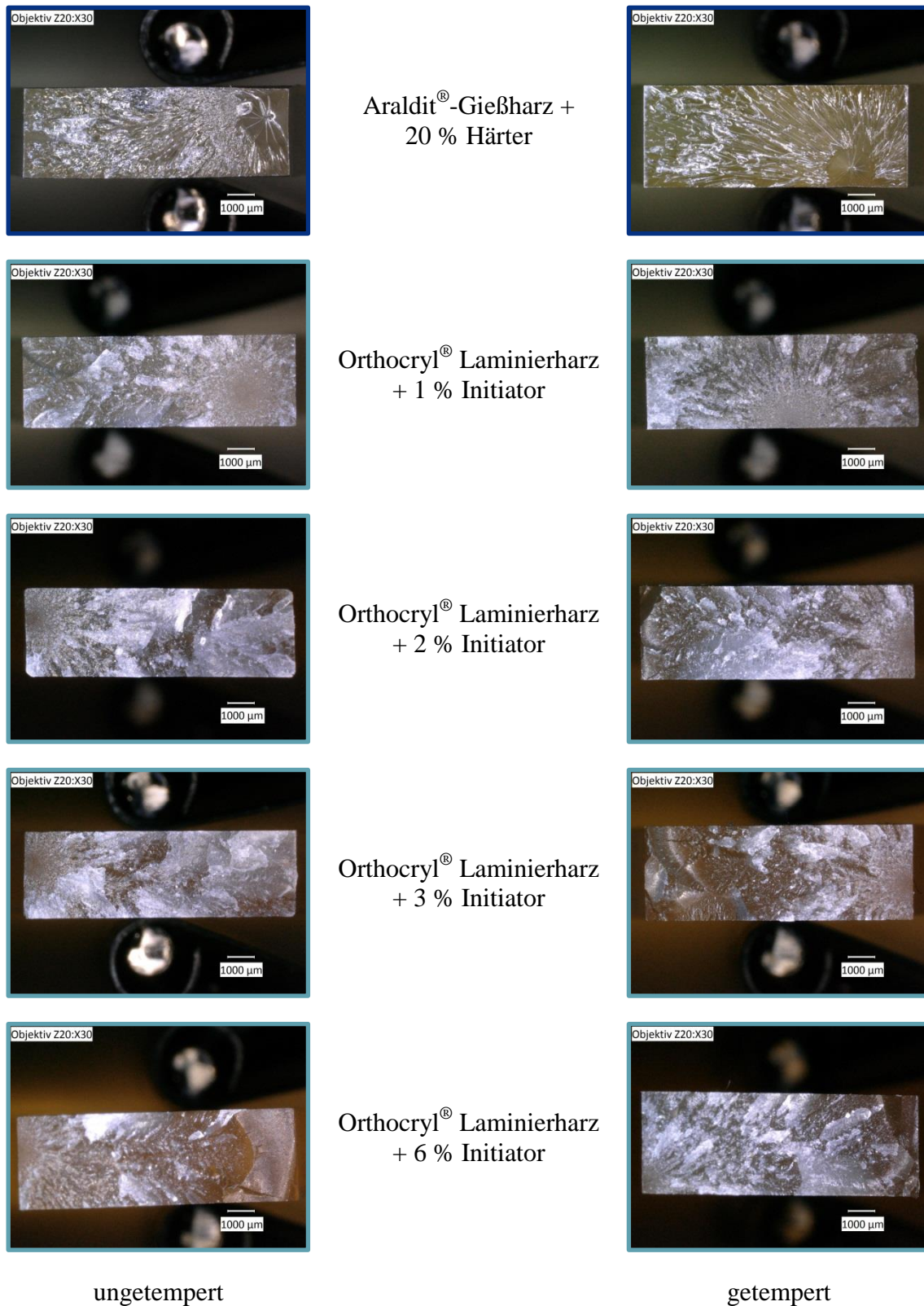


Abbildung 6.14: Mikroskopische Aufnahme der Bruchflächen von Reinharzen, ungetempert und getempert (Vergrößerung: x30)

Die nachträgliche Temperung und Erhöhung der Bruchdehnung einer Araldit[®]-Gießharzprobe lässt sich auch mikroskopisch erkennen. Lokale plastische Verformungen zeigen, dass der Werkstoff bis zum Bruch mehr Energie aufnehmen kann. Die Fläche unter der Spannungs-Dehnungskurve einer getemperten ist dementsprechend größer als unter einer ungetemperten Probe.

Deutlich wird außerdem der mikroskopische Unterschied des Schädigungsursprungs der beiden Materialien. Während das Epoxidharz eine Spiegelfläche aufweist, zeigt das Orthocryl[®] Laminierharz eine diffusere Region (englisch „mist region“, siehe [104]). Ursache hierfür kann die unterschiedliche Geschwindigkeit der jeweiligen Rissausbreitung sein. Die für die Rissausbreitung verfügbare Energie ist bei beiden Materialien unterschiedlich (z. B. durch plastische Verformung). Trotz gleicher Prüfgeschwindigkeit kann sich daher ein Riss in Materialien unterschiedlich schnell ausbreiten.

Aus den E-Modulen und Zugfestigkeitswerten σ_M der AP 15.01-Harze lässt sich erkennen, dass sie zwischen den Referenzharzen (Orthocryl[®] Laminierharz und Araldit[®]-Gießharz) liegen. Sie erfüllen somit die Mindestanforderungen hinsichtlich der mechanischen Anforderungen.

Darüber hinaus erfüllen alle Materialien die Anforderung von mindestens 20 MPa an prothetische Schäfte [106].

6.1.4 Dynamisch-mechanische Analyse

Die DMA ist laut Literatur eine um Faktor 100 empfindlichere Methode zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zur DSC [107].

Für die DMA-Messung wird eine dreifache Bestimmung durchgeführt. Die Verarbeitung der Daten zur grafischen Aufbereitung erfolgt durch Mittelwerte mit Standardabweichungen. Der Glasübergangsbereich wird nach dem Verlustmodul G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ ausgewertet. Dabei liegen die Werte bei Bestimmung nach Verlustfaktor höher im Vergleich zum Verlustmodul. Für die spätere Anwendung wird eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur T_g angestrebt. Im Anwendungsfall des Prothesenschaftes sollte es nicht zu einer Überschreitung der Glasübergangstemperatur kommen. Als maximale Anwendungstemperatur (unterer Grenzwert) wird eine Temperatur von 80 °C definiert. Unterhalb dieser Temperatur darf der Prothesenschaft

nicht erweichen. Wie in Abbildung 6.15 und Abbildung 6.16 erkennbar, weisen alle AP 15.01-Harze eine höhere Glasübergangstemperatur auf als die Referenzsysteme.

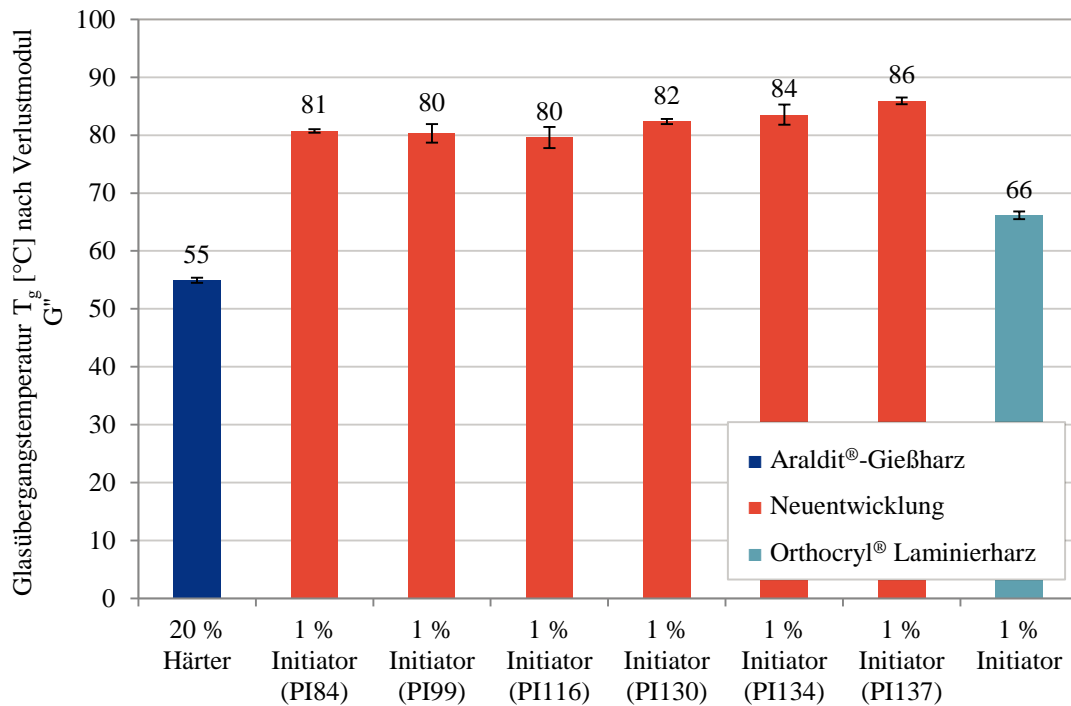


Abbildung 6.15: Glasübergangstemperatur nach Verlustmodul der Reinharzproben

Unerwarteterweise erfüllen die beiden Referenzsysteme die zuvor definierte Grenze von 80 °C nach Verlustmodul nicht. Ein Versagen des Systems ist jedoch, vermutlich durch die Versteifung mittels Fasern im Anwendungsfall, nicht bekannt. Die im Vorfeld definierte Grenze von 80 °C sollte daher hinterfragt werden. Die kritische Glasübergangstemperatur wird nicht im mechanisch beanspruchten Gebrauch sondern im unbelasteten Zustand vorkommen (z. B. Lagerung der Prothese in einem Auto während Sonneneinstrahlung). Eine plastische Verformung ab 80 °C kann jedoch durch Krafteinwirkung erfolgen. Während der mechanischen Beanspruchung des Bauteils (Tragezyklus) sind geringere Temperaturen (Hautoberfläche) zu erwarten.

Zwischen der Glasübergangstemperatur nach Verlustfaktor und Verlustmodul liegt ein Faktor von 1,1 bis 1,4. Dabei werden Glasübergänge nach Verlustmodul niedriger als nach Verlustfaktor gemessen. Bei der Definition einer Glasübergangstemperatur als Spezifikation muss daher die entsprechende Methode berücksichtigt werden. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb beide Methoden betrachtet.

Ein Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur und der in Tabelle 4.1 genannten Zusammensetzung der AP 15.01-Systeme ist nicht zu erkennen.

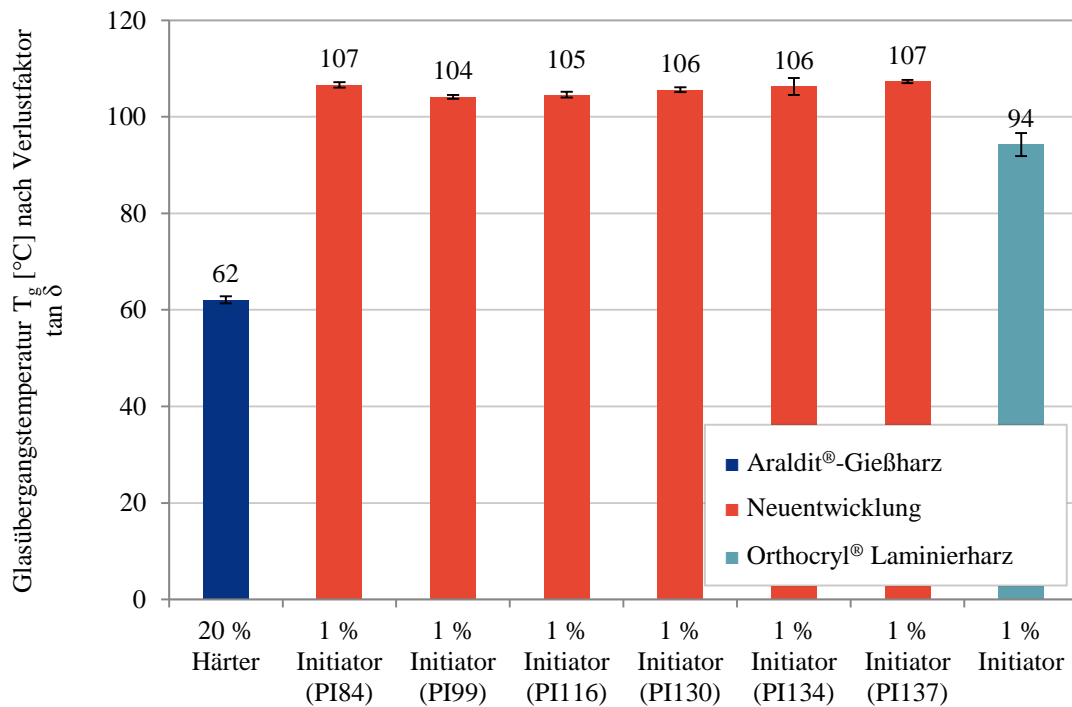


Abbildung 6.16: Glasübergangstemperatur nach Verlustfaktor der Reinharzproben

Die Glasübergangstemperatur steigt, wie in Abbildung 6.17 und Abbildung 6.18 zu erkennen, mit Temperung der Harze.

Ursache bei den Araldit®-Gießharzen wird eine Nachvernetzung sein, die deutlich in DSC-Messungen zu erkennen und für Duomere typisch ist [108]. Durch die Nachvernetzung erhöht sich der Vernetzungsgrad bzw. die Vernetzungsdichte, was zu der beschriebenen Verschiebung der Glasübergangstemperatur führt [103].

Bei Orthocryl® Laminierharzen steigt die Glasübergangstemperatur ebenfalls durch eine nachträgliche Temperung (um 7 °C bis 14 °C). Der Initiatoranteil hat keinen solch starken Einfluss auf die Glasübergangstemperatur sofern die Proben ungetempert sind. Der Einfluss des Initiators bei getemperten Proben liegt maximal bei 9 °C (Vergleich 3 % und 6 % Initiator).

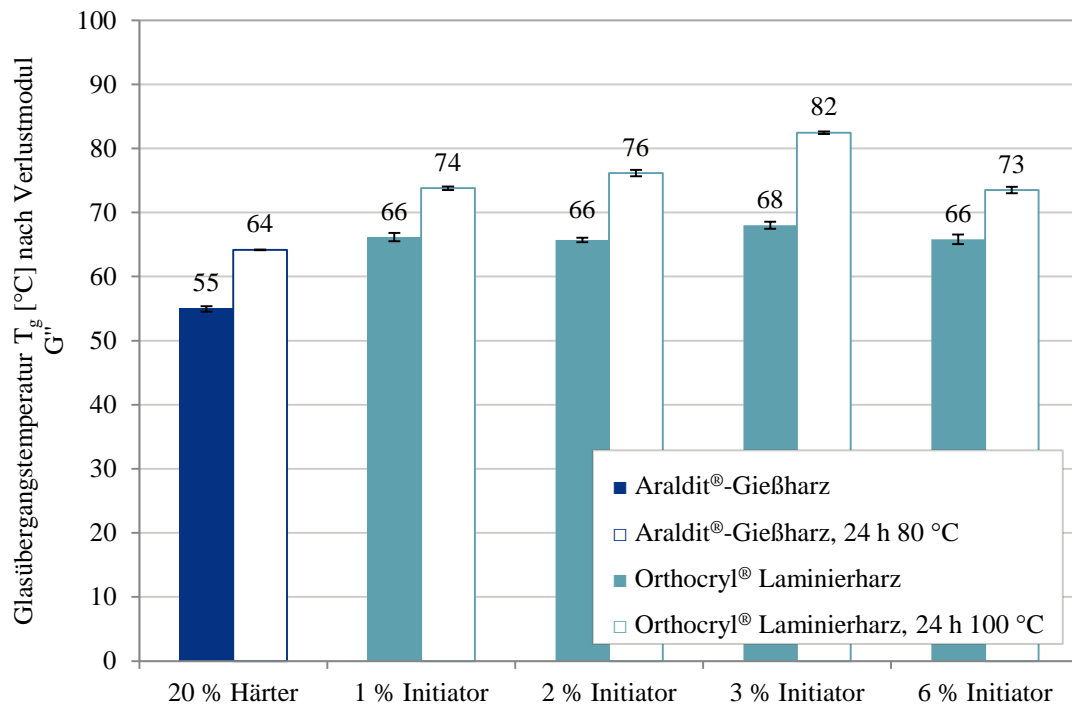


Abbildung 6.17: Vergleich Glasübergangstemperatur nach Verlustmodul der Referenzproben, ungetempert und getempert

Auch bei einem Vergleich der Glasübergangstemperaturen der ungetemperten und getemperten Proben mittels Verlustfaktor und Verlustmodul liegt ein vergleichbarer Faktor zwischen 1,2 und 1,4 vor.

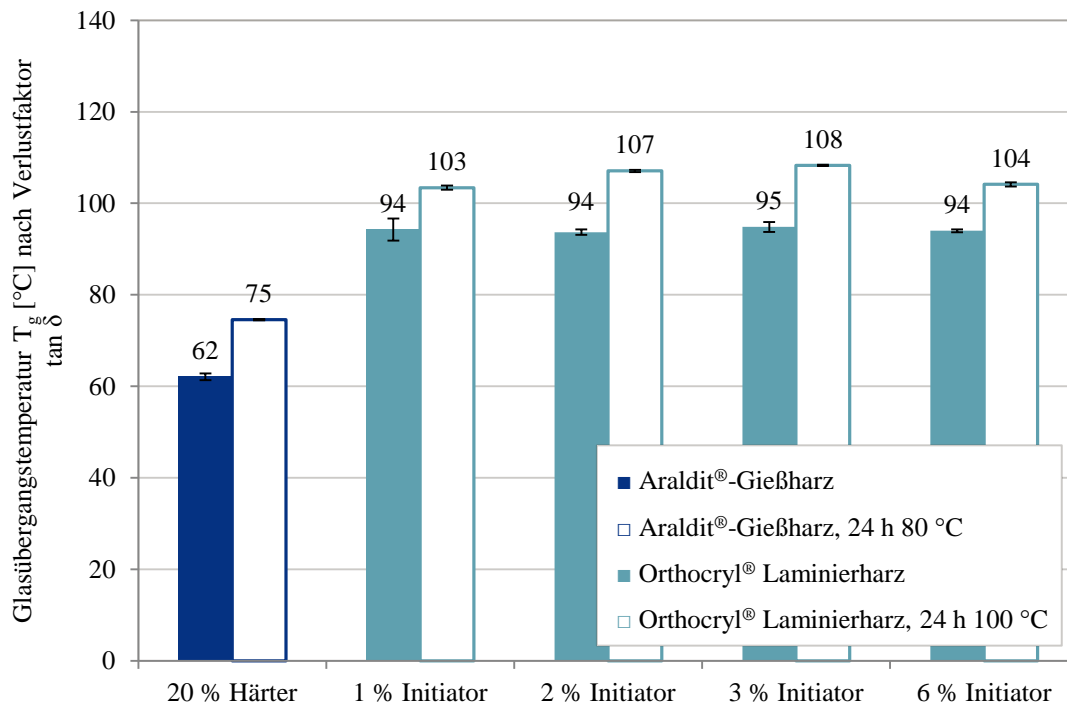


Abbildung 6.18: Vergleich Glasübergangstemperatur nach Verlustfaktor der Referenzproben, ungetempert und getempert

Sowohl bei der Betrachtung der Glasübergangstemperatur nach Verlustmodul als auch nach Verlustfaktor kann festgestellt werden, dass die Werte der AP 15.01-Systeme oberhalb der Referenzsysteme liegen (Araldit®-Gießharz und Orthocryl® Laminierharz). Auch unter Betrachtung der Anwendung als Material für Prothesenschäfte werden Temperaturen $T > 80\text{ °C}$ kaum auftreten.

Die Betrachtung von Speichermodul, Verlustmodul sowie Verlustfaktor zeigen bei ungetemperten Proben eine hohe Streuung der Kurven innerhalb eines Probensystems. Die Kurven sind auf der y-Achse, siehe Abbildung 6.19, Abbildung 6.20 und Abbildung 6.21, teilweise erheblich verschoben. Die partiell nicht gleichgehaltenen Reaktionsbedingungen (z. B. Schwankung der Raumtemperatur) können zu den entsprechenden Streuungen führen. Dennoch lassen sich generelle Aussagen über das Materialverhalten treffen, da der qualitative Verlauf der Kurven innerhalb einer Messreihe vergleichbar ist.

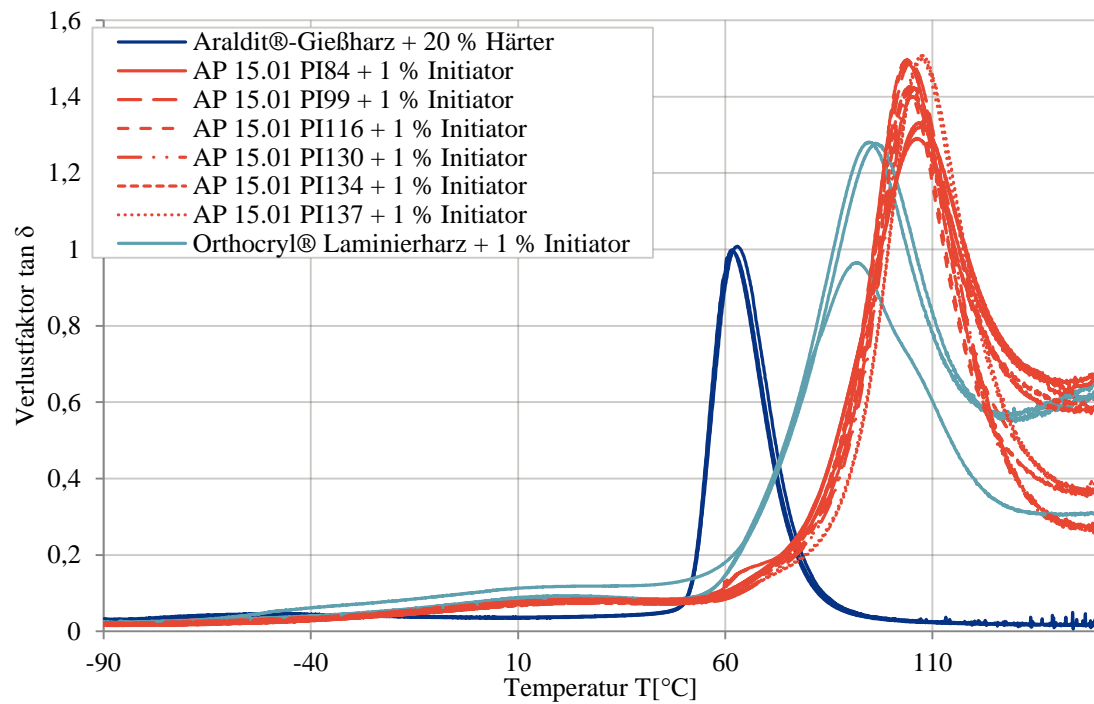


Abbildung 6.19: Verlustfaktor $\tan \delta$ Reinharzproben, ungetempert

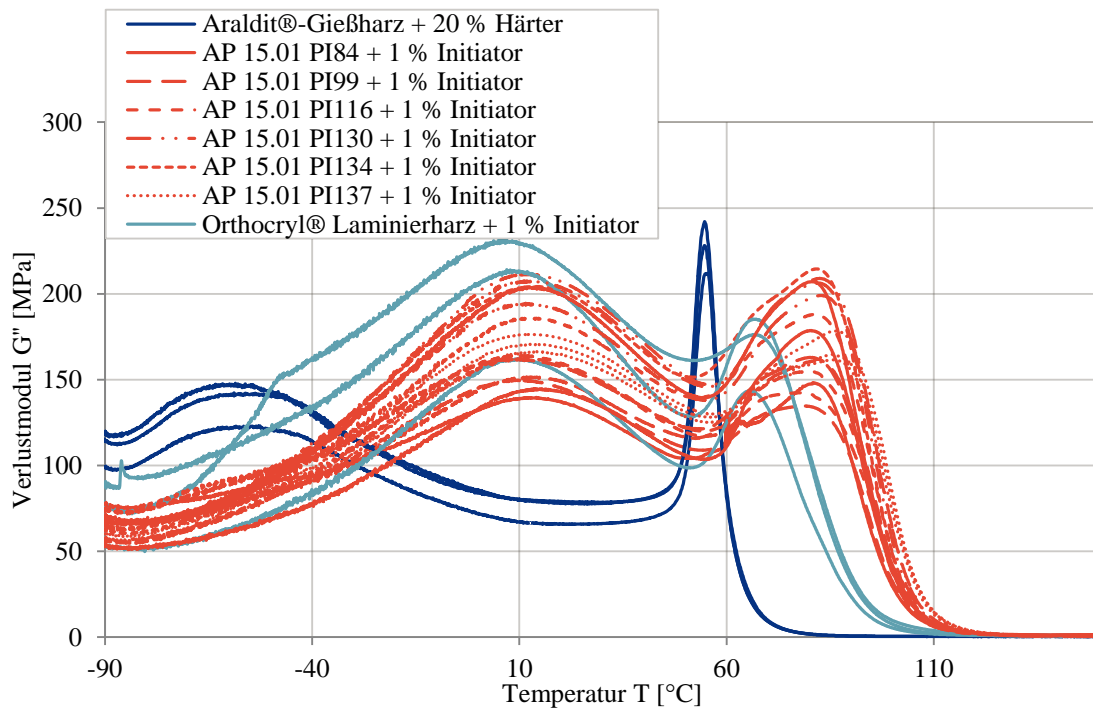


Abbildung 6.20: Verlustmodul G'' Reinharzproben, ungetempert

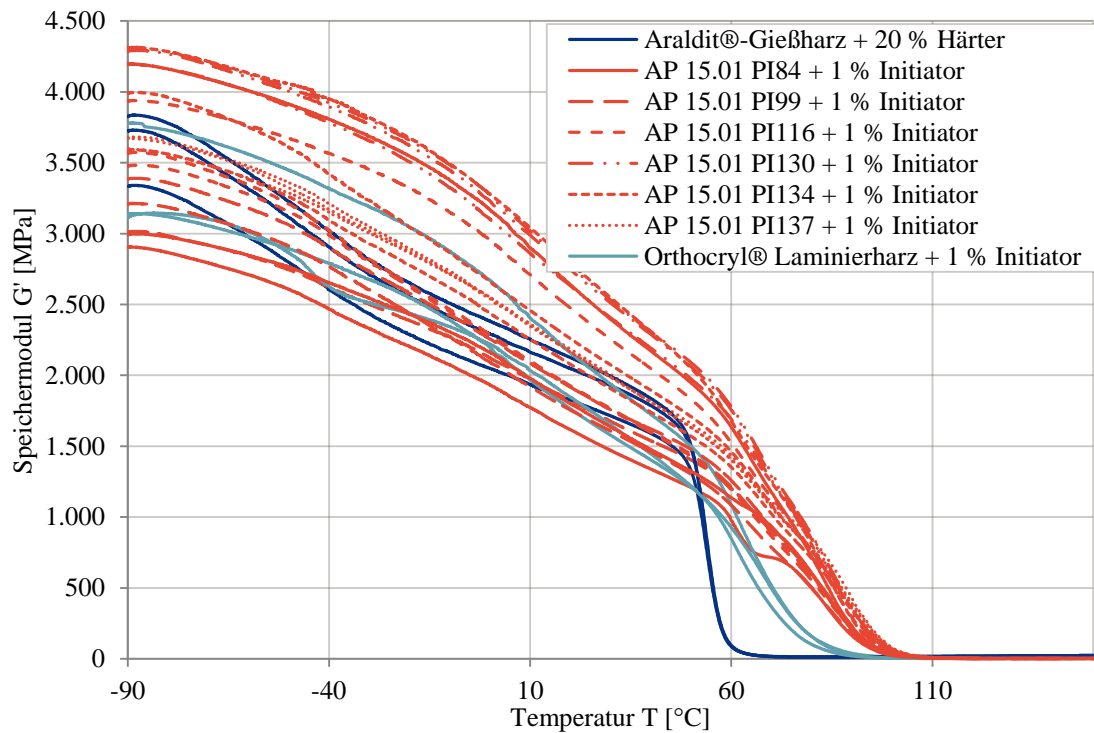


Abbildung 6.21: Speichermodul G' Reinharzproben, ungetempert

Eine nachträgliche Temperung des Araldit®-Gießharzes verschiebt den Glasübergang, wie bereits beschrieben, zu höheren Temperaturen. Dies kann in Abbildung 6.22 durch den Verlauf der Kurven nachvollzogen werden.

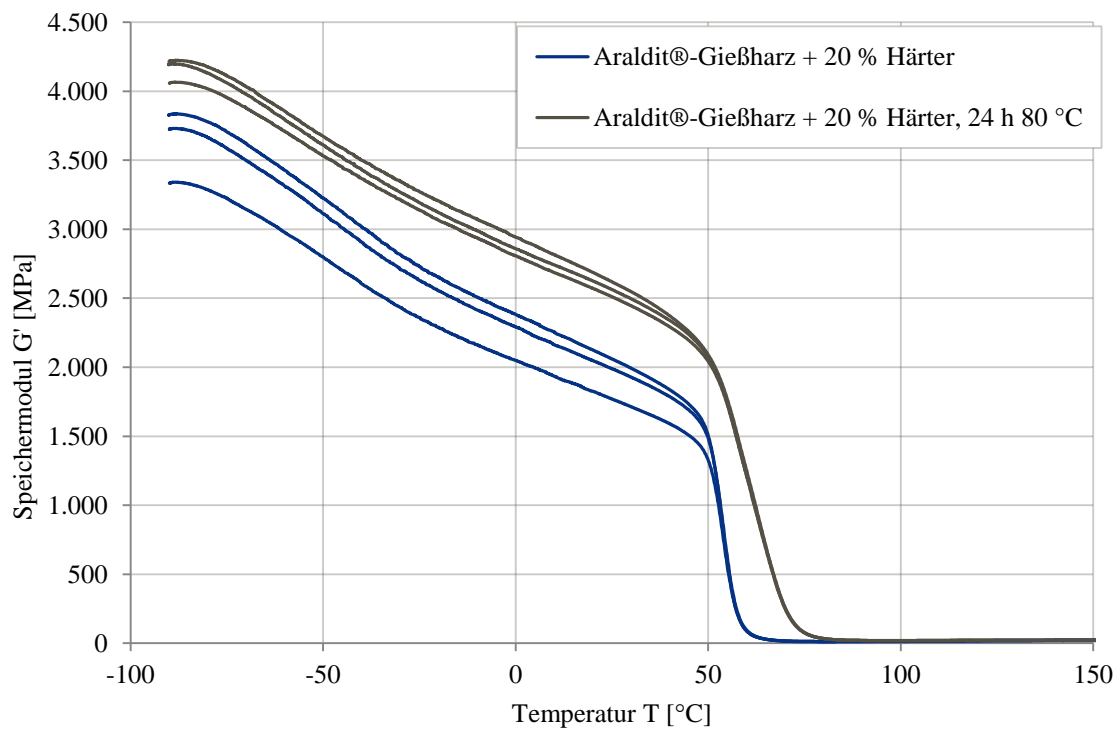


Abbildung 6.22: Vergleich Speichermodul G' Araldit®-Gießharz, ungetempert und getempert

Nach dem Glasübergang steigt der Speichermodul der ungetemperten Probe leicht an. Dieses Verhalten kann mit einer Nachreaktion während der Messung bei höheren Temperaturen erklärt werden. Erkennbar ist dies an der blauen Kurve in Abbildung 6.23. Darüber hinaus wird der Modulanstieg nach dem Glasübergang durch Temperung (graue Kurve) reduziert. Eine Temperung der Proben reduziert somit den Anteil möglicher Nachreaktionen und erhöht die Glasübergangstemperatur. Eine Nachtemperung ist daher für das thermisch-mechanische Verhalten der Probe von Vorteil.

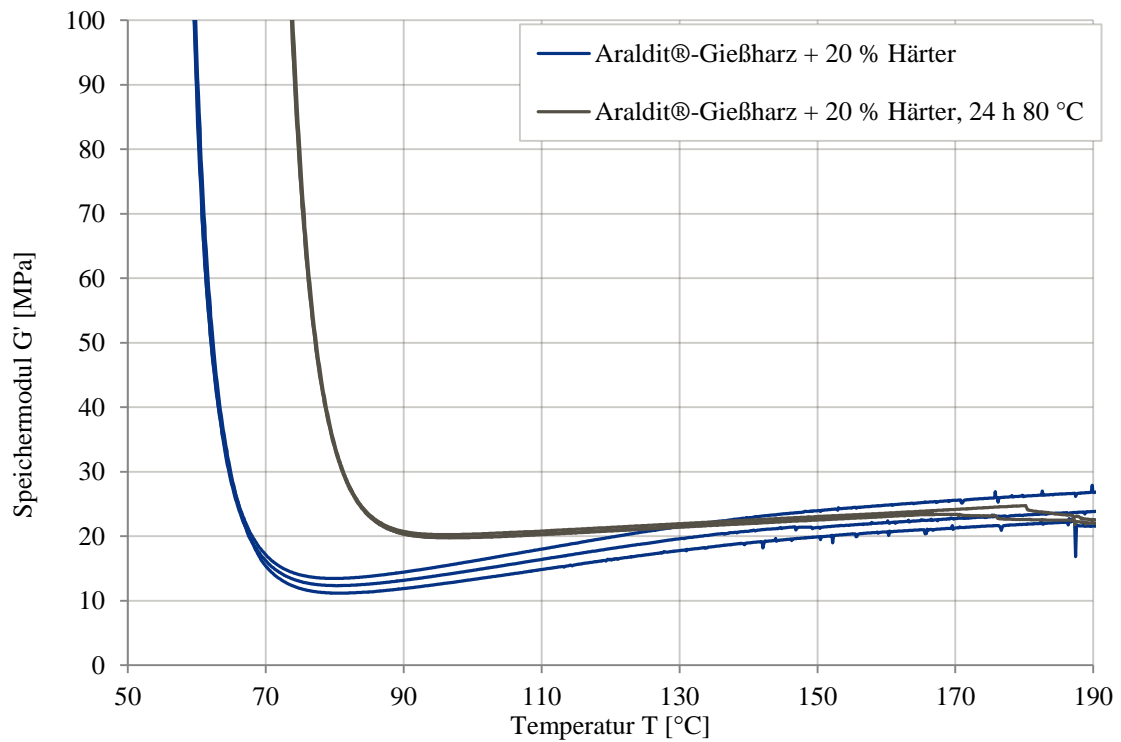


Abbildung 6.23: Detailausschnitt, Vergleich Speichermodul G' Araldit®-Gießharz, ungetempert und getempert

Der Verlauf des Speichermoduls für das ungetemperte und getemperte Orthocryl® Laminierharz ist in Abbildung 6.24 dargestellt.

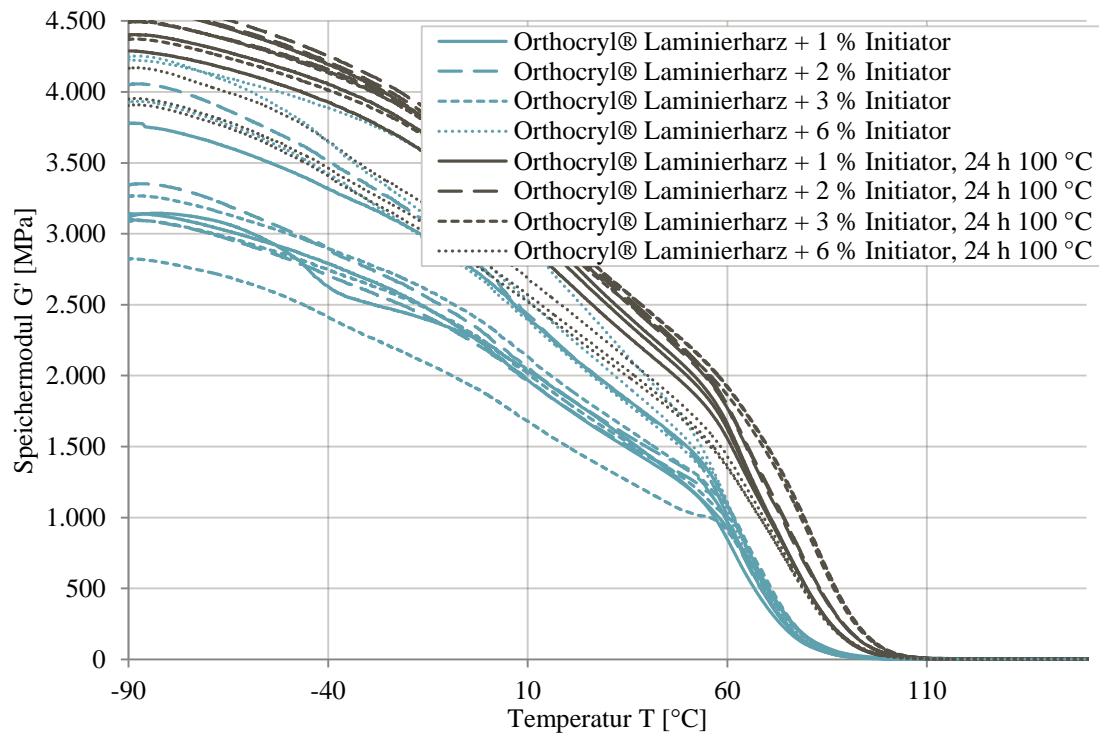


Abbildung 6.24: Vergleich Speichermodul G' Orthocryl® Laminierharz, ungetempert und getempert

Analog zu den Erkenntnissen aus der DSC Messung, weist die Probe Orthocryl® Laminierharz mit 1 % Initiator keinen Anstieg und somit keine Nachreaktion (Initiatorzerfall) auf. Der Speichermodul der getemperten Proben nimmt nach dem Glasübergang stetig leicht ab. Für die Orthocryl® Laminierharz Proben mit Initiatorkonzentrationen von 2 % oder höher, sind auch im Verlauf des Speichermoduls Nachreaktionen (Initiatorzerfall), in Form von Änderung des Speichermodulabfalls, zu beobachten. Diese Reaktionen sind mit roten Pfeilen in Abbildung 6.25 gekennzeichnet.

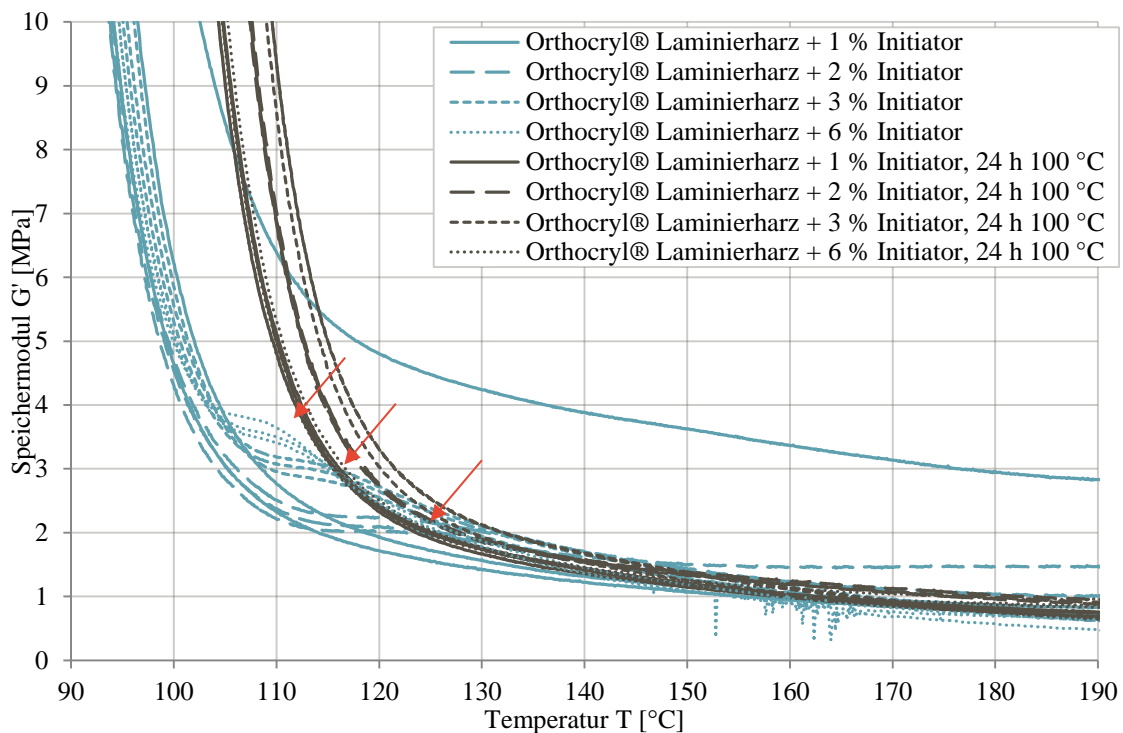


Abbildung 6.25: Detailausschnitt, Vergleich Speichermodul G' Orthocryl® Laminierharz, ungetempert und getempert

Die Ergebnisse der DSC-Messungen aus Kapitel 6.1.1 werden durch die DMA-Messungen bestätigt. Ungetemperte Proben werden durch den Aufheizvorgang während der DMA-Messung getempert. Die Kurven verlaufen bei höheren Temperaturen nahezu identisch mit den getemperten Probekörpern.

6.1.5 Brookfield-Viskosität

Die Brookfield-Viskosität ist ein Maß für die Viskosität des Reinharzes ohne Initiator/Härter. Diese Eigenschaft wird zur Charakterisierung der Verarbeitungseigenschaften genutzt. Dabei sind geringe Viskositäten für eine spätere Verarbeitung des Systems im Faserverbund vorteilhaft. Aus den ermittelten Viskositätszahlen können Strategien für eine spätere Verarbeitung abgeleitet werden (Imprägniermethode). Wie in Abbildung 6.26 erkennbar, weisen alle AP 15.01-Harze eine geringe Viskosität im Vergleich zu den Standardharzen auf. Insbesondere die Proben mit geringem Verdickeranteil (siehe Tabelle 4.1) zeigen geringere Viskositätswerte.

Übliche Imprägnierviskositäten für Spritzpressverfahren liegen im Bereich bis 1.000 mPa·s [109], [110]. In dem vom Orthopädietechniker verwendeten Verfahren (Kapitel 2.4) kann jedoch auch das Araldit®-Gießharz mit einer wesentlich höheren Viskosität verwendet werden. Ein Grund wird die Zugabe von 20 % Härter sein, der die Anfangsviskosität des Systems deutlich senkt (die Viskosität des Araldit®-Gießharzes ist ca. drei- bis fünfmal höher im Vergleich zur Härterkomponente [111], [112]).

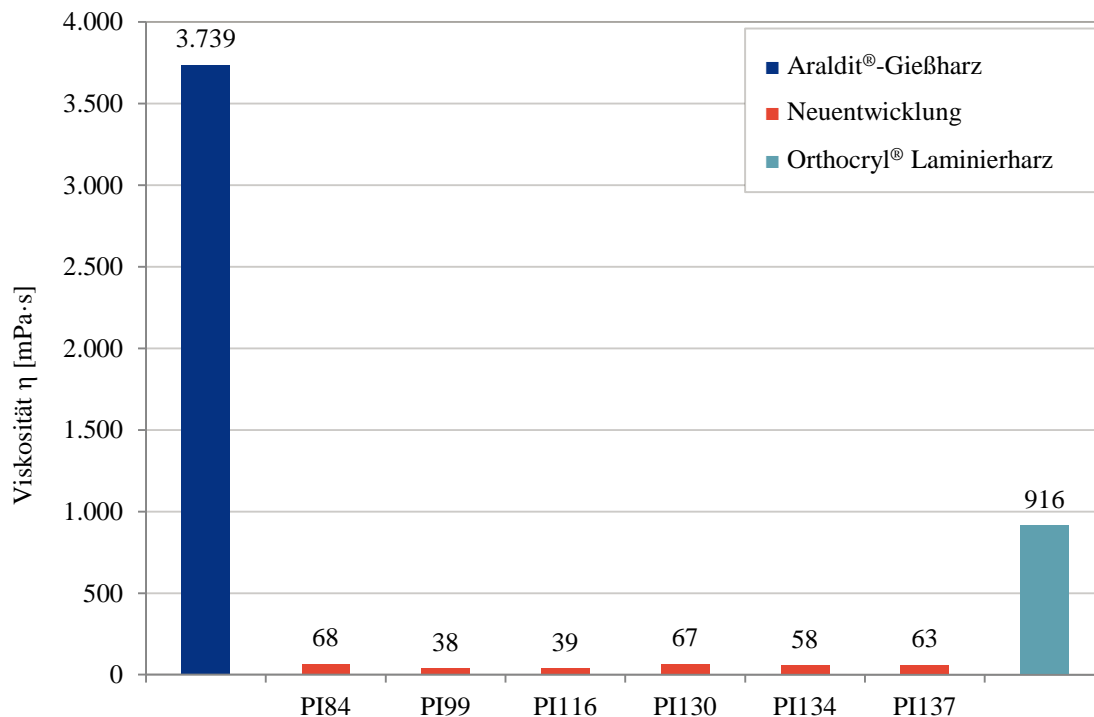


Abbildung 6.26: Brookfield-Viskosität (20 °C)

Die Viskositätsangaben in den Sicherheitsdatenblättern der Referenzsysteme sind mit 1.300 Pa·s bis 1.800 mPa·s für das Araldit®-Gießharz [112] und 500 mPa·s für das Orthocryl® Laminierharz [28] deutlich geringer als die gemessenen Werte.

Bei der Verarbeitung vom Epoxidharz kam es bereits im Labor zu Schwierigkeiten. Das System entlüftet sich, aufgrund der hohen Viskosität, selber nur über lange Zeiträume. Die Verarbeitungszeiten von Araldit®-Gießharzen sind gegenüber den Acrylharzsystemen deutlich länger, weshalb eine blasenfreie Plattenherstellung durch längere Standzeiten des Gemisches möglich ist (Araldit®-Gießharz und 20 % Härter sollten für mindestens 30 min bei Raumtemperatur in einem offenem Gebinde entlüften).

Für die Verarbeitung im Labor sind die niedrigen Viskositäten von AP 15.01-Systemen vorteilhaft. Für eine spätere industrielle Fertigung auf Maschinen ist zu prüfen,

inwiefern diese Viskositäten genutzt werden können oder ob eine weitere Anpassung für den Prozess notwendig ist. Diese Grenzwertbetrachtungen sollten somit das Fertigungsverfahren als Basis verwenden. Das zurzeit vom Orthopädietechniker verwendete VARI-Verfahren ist für alle untersuchten Harze geeignet.

6.1.6 Rheologie

Mittels rheologischer Untersuchungen kann die Viskosität während der Umformung von verschiedenen Materialien gemessen werden (Materialeigenschaft). Außerdem ist es möglich, den Reaktionsverlauf zu ermitteln, indem die Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit t aufgetragen wird (Verarbeitungseigenschaft).

Je höher die Umgebungstemperatur während der Härtung, desto schneller findet ein Anstieg des Betrages der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ statt. In Abbildung 6.27 ist zu erkennen, dass die Umgebungstemperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die Verarbeitungszeit von Acrylharzen hat. Die Messungen wurden mit 1 % Initiatoranteil durchgeführt. Die Startviskosität liegt bei 25 °C mit Initiator höher als die Brookfield-Viskosität bei 20 °C ohne Initiator. Haupteinflussfaktor für die höhere Viskosität wird die bereits beginnende Reaktion und somit startende Verdickung des Systems durch das Zusammenmischen der beiden Komponenten sein.

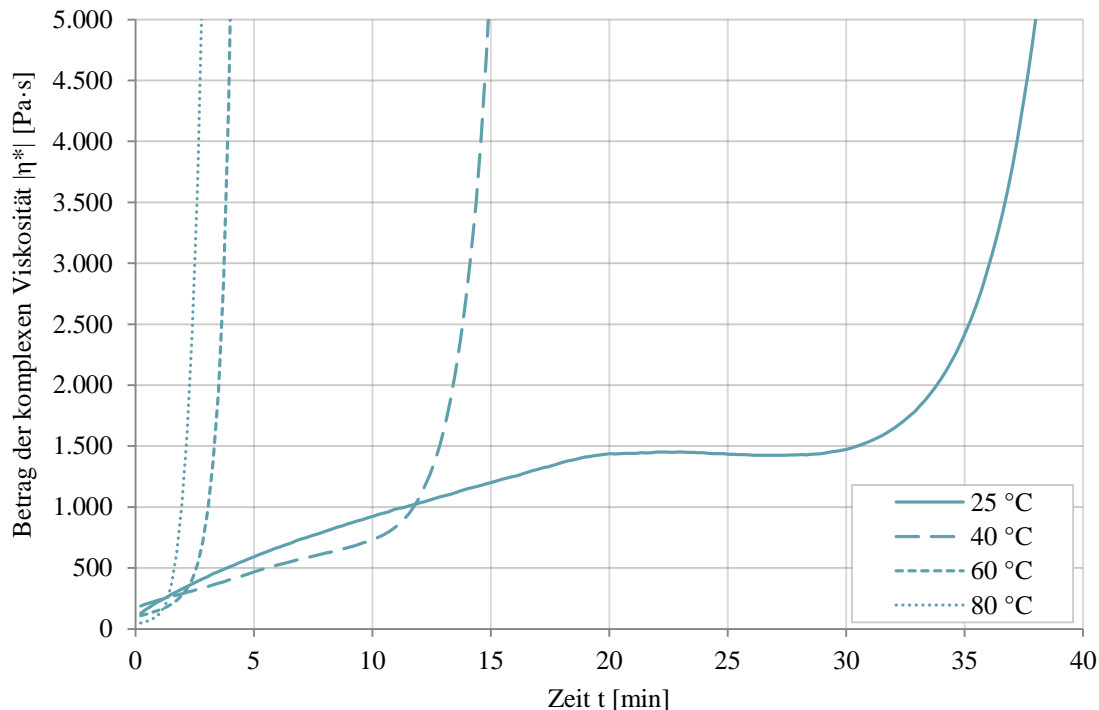


Abbildung 6.27: Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit t während der Reaktion von Orthocryl® Laminierharz bei unterschiedlichen Temperaturen T

Während der Messung überlagern sich zwei Effekte:

- temperaturbedingte Viskositätsabnahme (höhere Temperaturen führen zu einer geringeren Startviskosität)
- reaktionsbedingte Viskositätszunahme (höhere Temperaturen führen zu einer schnelleren Reaktion und somit zu einem schnelleren Viskositätsanstieg).

Zum Zeitpunkt $t = 26$ s weist die Probe bei 25 °C eine höhere Viskosität auf als bei 80 °C. Mit zunehmendem Zeitverlauf erhöht sich jedoch die Viskosität des Systems bei 80 °C schneller im Vergleich zu dem System bei 25 °C (reaktionsbedingte Viskositätszunahme). Nach ca. 1,5 min ist die Viskosität des Systems bei 80 °C höher als bei 25 °C.

Außerdem ist der sogenannte Trommsdorff-Effekt zu erkennen. Verläuft die Reaktion zunächst langsam, erhöht sich die Geschwindigkeit im Verlauf (steiler Anstieg der Kurve in Abbildung 6.27). Durch die Zunahme der Viskosität im Reaktionsverlauf wird die Diffusion von Polymerketten behindert. Dies bedeutet, dass weniger Abbruchreaktionen stattfinden. Gleichzeitig steigt jedoch die Anzahl an Radikalen

durch weiteren Initiatorzerfall. Die gebildeten Radikale sind kleinere Moleküle und stehen trotz erhöhter Viskosität für das Kettenwachstum bzw. die Vernetzung bereit.

Mittels Arrhenius-Graphen kann aus den gewonnenen Daten die Aktivierungsenergie E_A berechnet werden. Dafür wird, wie in Abbildung 6.28 zu erkennen, die Zeit t bis zum Erreichen der Viskosität 2.500 Pa·s logarithmisch gegenüber dem Kehrwert der Temperatur T aufgetragen.

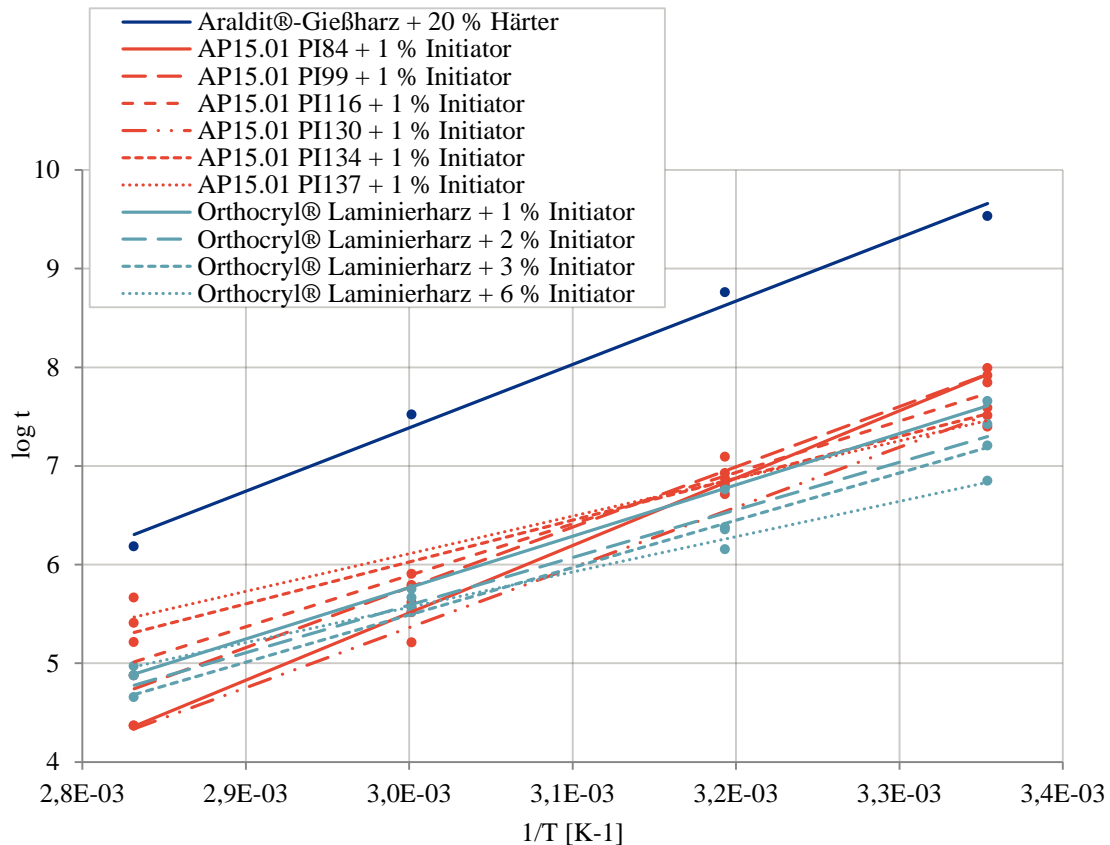


Abbildung 6.28: Arrhenius-Graph

Die Berechnung der Aktivierungsenergie E_A erfolgt nach Formel 4.8. Die Aktivierungsenergien E_A für die untersuchten Harze sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Aktivierungsenergien E_A verschiedener Harzsysteme

	E_A (kJ/mol)
Araldit®-Gießharz + 20 % Härter	53,4
AP 15.01 PI84 + 1 % Initiator	56,7
AP 15.01 PI99 + 1 % Initiator	50,7
AP 15.01 PI116 + 1 % Initiator	43,3
AP 15.01 PI130 + 1 % Initiator	50,7
AP 15.01 PI134 + 1 % Initiator	35,3
AP 15.01 PI137 + 1 % Initiator	31,7
Orthocryl® Laminierharz + 1 % Initiator	43,3
Orthocryl® Laminierharz + 2 % Initiator	40,1
Orthocryl® Laminierharz + 3 % Initiator	39,8
Orthocryl® Laminierharz + 6 % Initiator	29,8

Hohe Initiatorkonzentrationen führen zu geringeren Aktivierungsenergien. Die Reaktion von Orthocryl® Laminierharz mit dem Initiator ist eine autokatalytische und beschleunigt sich somit selbst [113]. In der A-Komponente befindet sich ein Aminobeschleuniger [28], der ebenfalls auf die Aktivierungsenergie Einfluss hat, jedoch gegenüber dem autokatalytischen Effekt gering ist.

Deutlich abweichend von allen anderen Neuentwicklungen sind die Systeme PI134 und PI137. Beide Reaktionen haben eine niedrige Aktivierungsenergie und verlaufen somit schneller. Der niedrige Wert für das Orthocryl® Laminierharz mit 6 % Initiator ist nahezu linear mit den anderen Initiatorkonzentrationen (Regressionsgerade hat ein Bestimmtheitsmaß von 0,966).

Werden die Anstiege der Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit t untereinander verglichen, so muss dies bei einer vordefinierten Temperatur T geschehen. Abbildung 6.29 stellt den Viskositätsverlauf unterschiedlicher Harze dar.

Die häufig in der Literatur beschriebene Grenze von 1 Pa·s als obere Imprägnierviskosität [109], [110], konnte mit der gewählten Messmethode nur bei dem

Araldit®-Gießharz und bei den Systemen PI99 und PI116 festgestellt werden. Bei allen anderen Harzen war bereits zu Beginn der Messung die Viskosität größer als 1 Pa·s. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Messung erst nach einer gewissen Verzögerungszeit gestartet werden konnte, die sich aus der Probenpräparation, z. B. durch einen Mischvorgang, ergibt.

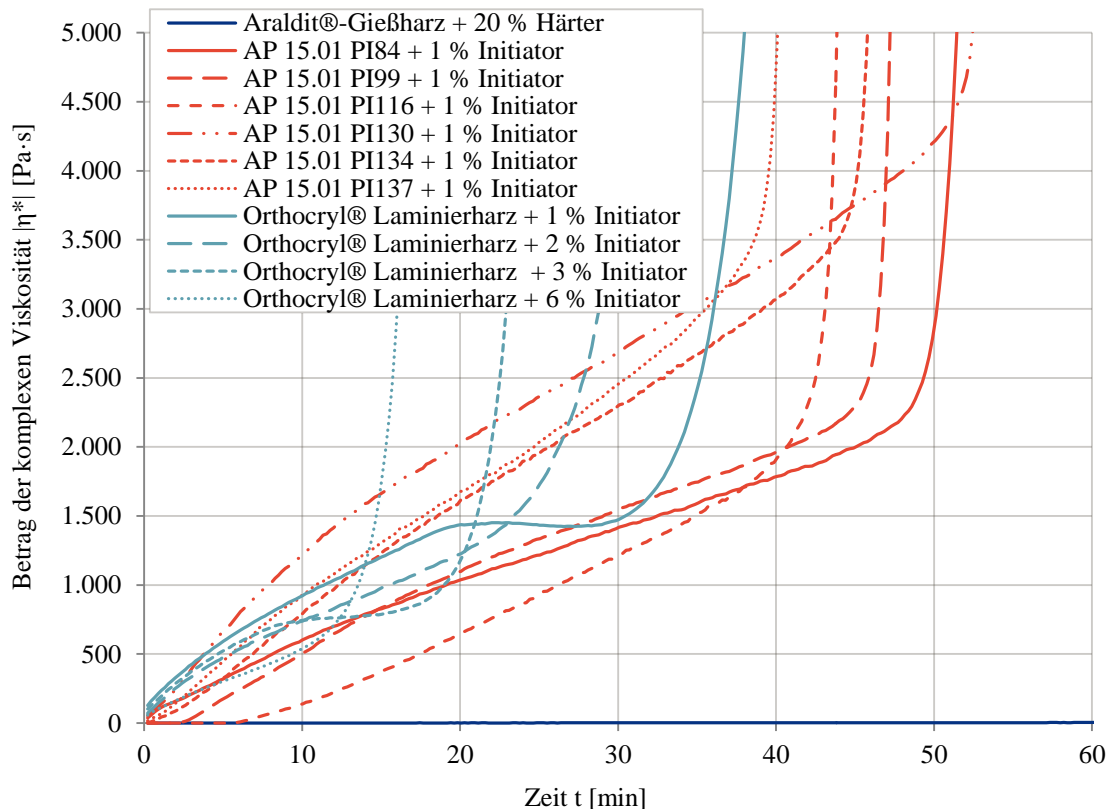


Abbildung 6.29: Reaktion Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ -Zeit t bei einer Temperatur $T = 25 \text{ °C}$

Hierbei ist zu erkennen, dass geringere Anfangsviskositäten bei Orthocryl® Laminierharzen ebenfalls zu einem steileren Anstieg der Viskosität führen, vergleichbar mit dem Temperatureffekt aus Abbildung 6.27.

Wiederum handelt es sich dabei um zwei auftretende Effekte:

- Geringe Initiatorkonzentrationen führen zu längeren Ketten (des vernetzten Anteils) und somit zu einer schnellen Erhöhung der Viskosität. Die Reaktionsgeschwindigkeit insgesamt ist jedoch, im Vergleich zu höheren Initiatorkonzentrationen, geringer.
- Hohe Initiatorkonzentrationen führen zu kürzeren Ketten (des vernetzten Anteils) und somit zu Beginn zu einem langsamen Viskositätsanstieg. Da jedoch

mehr Radikale zur Verfügung stehen, findet die Reaktion insgesamt schneller statt.

Die Effekte der Initiatorkonzentration auf die Kettenlänge sowie die Reaktionsgeschwindigkeit sind in Blick auf die Viskosität gegenläufig.

Der Zusammenhang zwischen Initiatorkonzentration und Kettenwachstum ohne Berücksichtigung eines Vernetzers ist vereinfacht in Abbildung 6.30 dargestellt. Als weitere Vereinfachung sind der Kettenabbruch und die Kettenübertragung nicht dargestellt.

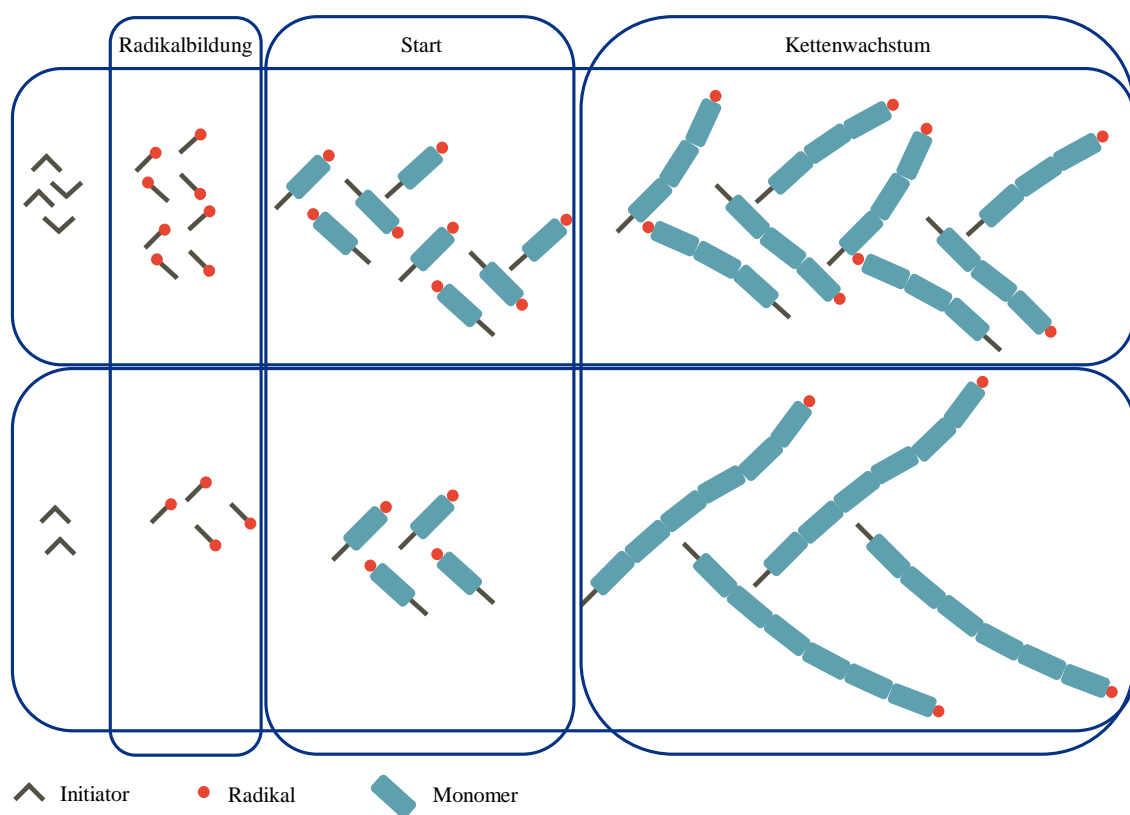


Abbildung 6.30: Schematische Darstellung des Zusammenhangs Initiatorkonzentration und Polymerisationsgrad (ohne Vernetzung)

Wie in Abbildung 6.31 erkennbar, weist die Probe Orthocryl® Laminierharz mit 1 % Initiator zum Zeitpunkt $t = 26$ s eine höhere Viskosität als bei 2 % Initiator auf. Mit zunehmendem Zeitverlauf erhöht sich jedoch die Viskosität des Systems mit 2 % Initiator schneller im Vergleich zu dem System mit 1 % Initiator (reaktionsbedingte Viskositätszunahme). Nach ca. 23 min ist die Viskosität des Systems mit 2 % Initiator höher.

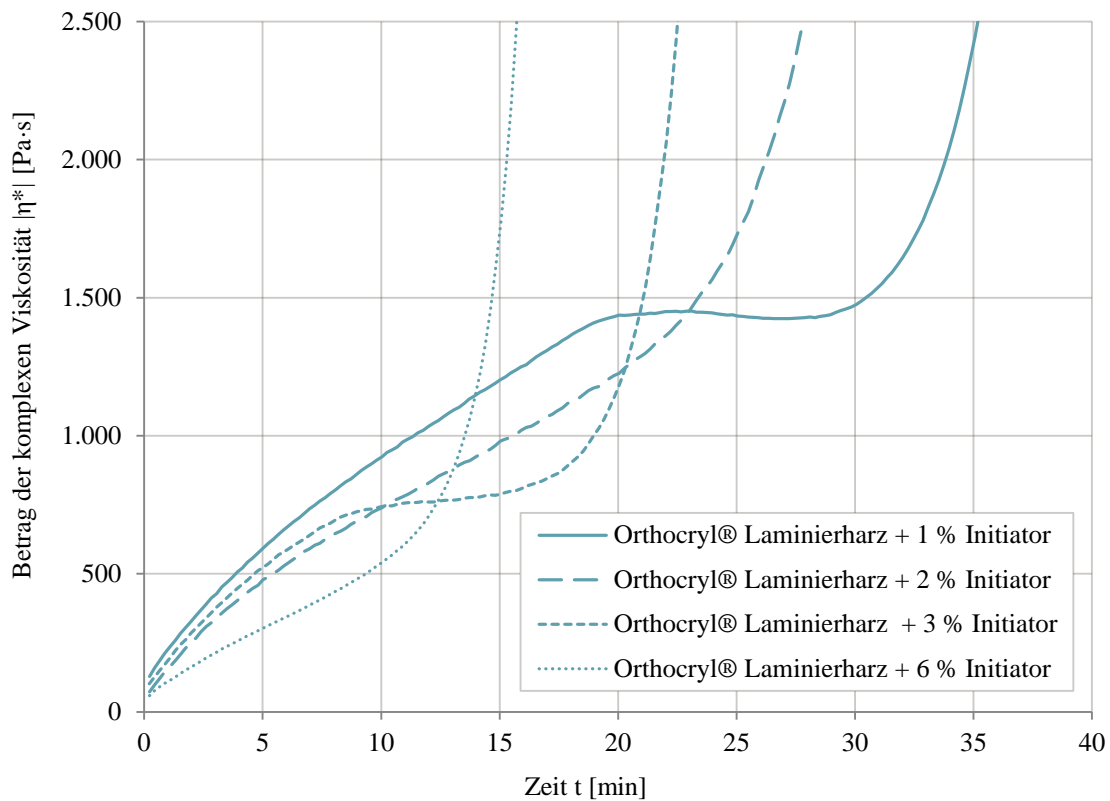


Abbildung 6.31: Reaktion Orthocryl® Laminierharz - Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ - Zeit t bei einer Temperatur $T = 25\text{ °C}$

Während der Reaktion ist für alle Systeme eine Zugbelastung der Platten zu erkennen, d. h. alle untersuchten Harze schrumpfen während der Aushärtung. Eine vollständige Betrachtung des Reaktionsschrumpfes anhand der Rheometerdaten ist mit der gewählten Messmethode (Plattenabstand konstant halten) nicht möglich. Bei einer Kraft von ca. 60 N bzw. -60 N steuert das Gerät dennoch den Plattenspalt automatisch nach, um Beschädigungen durch zu hohe Kräfte zu vermeiden. Prinzipiell ist es jedoch auch möglich, den Plattenabstand nicht konstant zu halten, um eine Wegmessung zu ermöglichen. Eine Nachregelung des Plattenabstandes findet dann bereits bei geringen Kräften statt.

Des Weiteren werden für die Reaktionsmessungen der Orthocryl® Laminierharze im Bereich bis 3.000 Pa·s Wendepunktberechnungen durchgeführt. Dafür wird als Trendlinie eine polynomische Gleichung 6. Grades angenommen. In Abbildung 6.32 zu erkennen ist jeweils ein Wendepunkt für die Initiatorkonzentrationen 1 % und 2 %. Bei höheren Initiatorkonzentrationen ergeben sich rechnerisch zwei Wendepunkte. Bei Betrachtung der ersten Wendepunkte lässt sich folgender Zusammenhang zu der Initiatorkonzentration herstellen: Je größer die Initiatorkonzentration, desto früher beginnt der Wendepunkt.

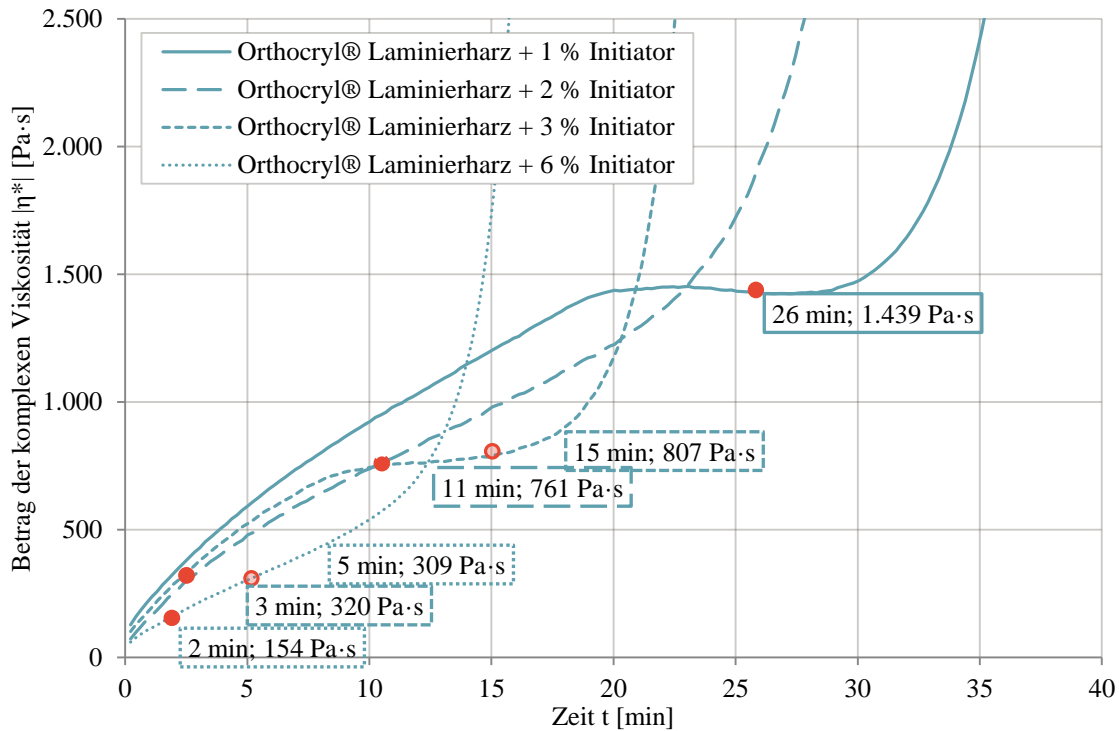


Abbildung 6.32: Wendepunktberechnung Orthocryl® Laminierharz - Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ -Zeit t bei einer Temperatur $T = 25\text{ °C}$

Ab einem Wendepunkt ändert sich das Krümmungsverhalten des Kurvenverlaufes. Bei einer Konzentration von 1 % Initiator im Orthocryl® Laminierharzsystem wechselt die Kurve beispielsweise von einer Rechtskurve in eine Linkskurve. Dies könnte mit dem Einsetzen der autokatalytischen Reaktion zusammenhängen (Beschleunigung der Reaktion durch das Reaktionsprodukt). Die Reaktionskurven in Abbildung 6.32 sind unter isothermen Bedingungen ($T = 25\text{ °C}$) entstanden. Da die Reaktion exotherm verläuft, kommt es zu einer weiteren Selbstbeschleunigung im Anwendungsfall (keine ausreichende Wärmeabfuhr führt zu Temperaturerhöhung des Systems). Weitere Untersuchungen in diesem Bereich sind notwendig, um das Auftreten des zweiten Wendepunktes zu erklären.

Weiterhin kann die Umformviskosität von thermoplastischen Materialien mittels Rheometer bestimmt werden. Dafür werden die Harze bei einer Temperatur $T = 25\text{ °C}$ polymerisiert und anschließend aufgeheizt. Für die Bestimmung der Umformviskosität ist es wichtig, Viskositätsdaten im niedrigviskosen Bereich zu erhalten. Teilkristalline Polymere werden daher oberhalb ihrer Kristallitschmelztemperatur gemessen. Die Kurvenverläufe sind in Abbildung 6.33 dargestellt. Das PA 12 liegt bereits fertig gespritzt als Plattenware vor. Wie zu erwarten ist, liegt die Umformviskosität des Standard-Thermoplasten (PA 12) unterhalb der Acrylharzviskosität (Orthocryl® Laminierharz). Bei der im Datenblatt vorgegebenen Schmelztemperatur von 178 °C [78,

79] sinken die Werte der komplexen Viskositäten unterhalb von 100.000 Pa·s. Dabei wurden alle Versuche bei gleichen Oszillationsparametern durchgeführt (Geschwindigkeit: 1 rad/s, Verformung: 1 %).

Das Araldit®-Gießharz, als Duomer, hat keine Umformviskosität. Viskositäten liegen in Bereichen größer 1.000.000 Pa·s.

Die Umformviskosität wird maßgeblich von der Kettenlänge der Polymere bzw. dem Vernetzungsgrad beeinflusst. Kürzere, unvernetzte Ketten führen zu einer tendenziell niedrigeren Umformviskosität. Die Kettenlänge wird bei den Neuentwicklungen durch den Regleranteil beeinflusst. Eine Zunahme des Reglers senkt die Molmasse [99]. Dementsprechend lassen sich die Neuentwicklungen gemäß ihres Regleranteils in Gruppen einteilen: Hohe Regleranteile (PI84) begünstigen eine niedrige Umformviskosität, niedrige Regleranteile (PI134 und PI137) bedingen eine hohe Umformviskosität.

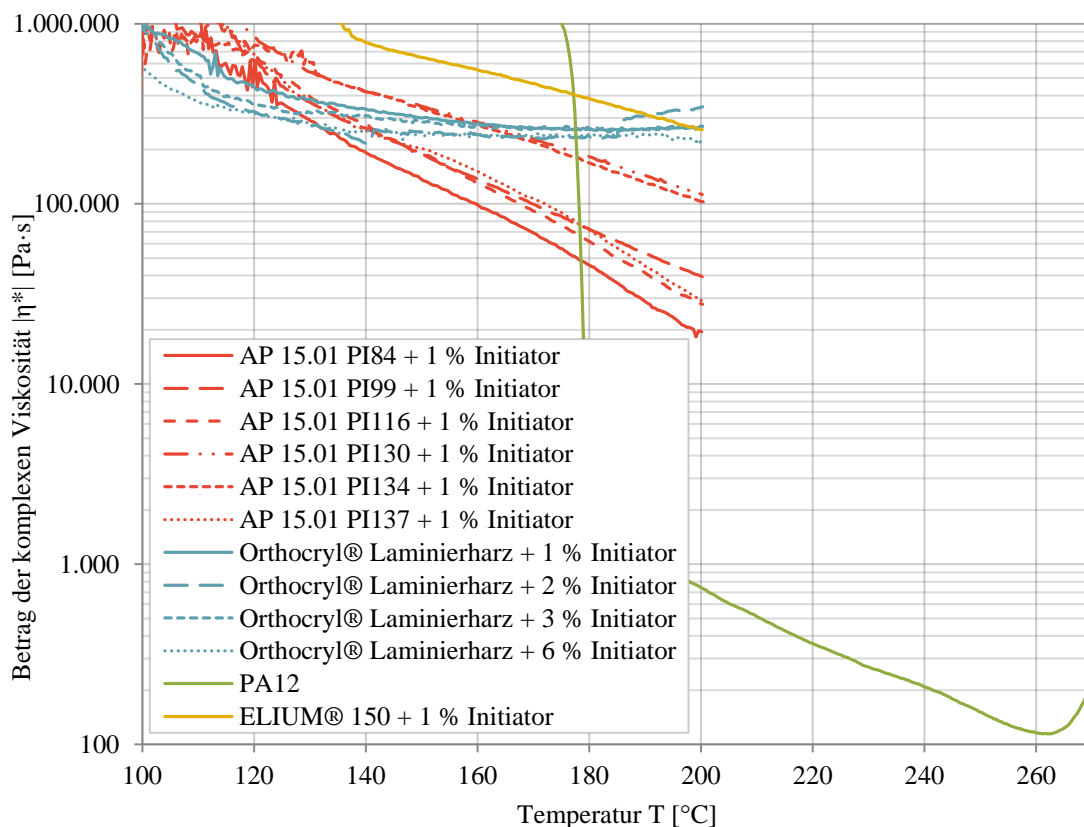


Abbildung 6.33: Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur T

Darüber hinaus kann eine Abhängigkeit der Umformviskosität von der Reaktionstemperatur für Orthocryl® Laminierharze festgestellt werden. Dies bedeutet,

dass die Herstellbedingung Reaktionstemperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die spätere Umformviskosität hat. Abbildung 6.34 stellt diesen Zusammenhang grafisch dar (Orthocryl® Laminierharz + 1 % Initiator).

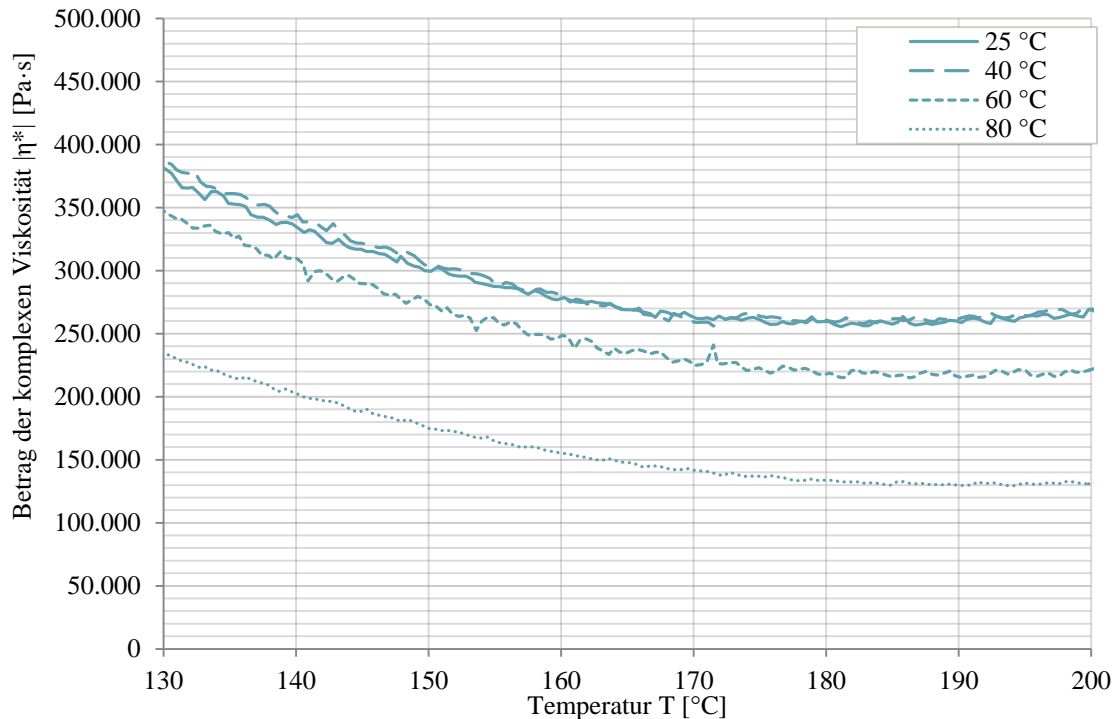


Abbildung 6.34: Viskosität in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur

Durch Erhöhung der Temperatur T während der Reaktion steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und somit steigt der Anteil an Restmonomeren bzw. Restinitiator. Es ist daher anzunehmen, dass die Probe mit 80 °C einen höheren Restmonomeranteil bzw. mehr unverbrauchten Initiator hat als die Probe, die bei 25 °C hergestellt wurde. In Abbildung 6.34 deutlich zu erkennen ist, dass die Umformviskosität einer Probe, die bei 80 °C ausgehärtet wird, deutlich niedriger liegt gegenüber einer Probe, die bei 25 °C ausgehärtet wird. Ein hoher Anteil an unvernetzten Resten senkt zwar die Umformviskosität, jedoch wird sich diese durch die Umformung (Temperaturerhöhung führt zur Reduzierung der Reste) erhöhen. Die Umformviskosität wird sich dementsprechend nach jeder Umformung verändern (ansteigen).

Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 geben einen Überblick über die Zusammenhänge. Dabei bezieht sich die Viskosität auf die Viskosität oberhalb des Glasübergangs (ähnlich einer Schmelzviskosität bei teilkristallinen Thermoplasten).

Tabelle 6.2: Zusammenhang Initiatorkonzentration – Reaktionsgeschwindigkeit – Schrumpf – Viskosität (bei konstanter Temperatur)

Initiatoranteil	↑
Reaktionsgeschwindigkeit	↑
Schrumpf	↓
Umformviskosität	↓ (einmalig)

Tabelle 6.3: Zusammenhang Reaktionstemperatur – Reaktionsgeschwindigkeit – Schrumpf – Viskosität (bei konstantem Initiatorgehalt)

Reaktionstemperatur	↑
Reaktionsgeschwindigkeit	↑
Schrumpf	↓
Umformviskosität	↓ (einmalig)

Die Umformviskositäten der AP 15.01-Systeme in Abbildung 6.33 zeigen, dass ein weiterer Entwicklungsbedarf vorhanden ist. Insbesondere ist zu prüfen, inwiefern die Vernetzung mittels Diels-Alder reversibel stattfindet, oder ob irreversible Vernetzungen stattgefunden haben. Lösungsmittelversuche bei erhöhten Temperaturen würden erste Hinweise liefern (reversibel vernetzte Systeme sind bei erhöhten Temperaturen vollständig löslich). Eine Zielviskosität von 1.200 Pa·s (PA 12 bei 185 °C) konnte mit den Neuentwicklungen nicht erreicht werden. Dennoch zeigt sich, dass mit der gewählten Methode schnell und zielgerichtet die Anforderung Umformviskosität (Komfort) ermittelt sowie bewertet werden kann. Die Untersuchung und Bewertung zukünftiger Entwicklungen sollte sich daher an der beschriebenen Evaluationsmethode orientieren.

Sollte ein geeignetes System gefunden werden, muss außerdem die Reversibilität überprüft werden. Dadurch soll sichergestellt werden, dass der Prothesenschaft auch mehrmalig umgeformt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reversibilität der untersuchten Neuentwicklungen nicht betrachtet, da bereits die ersten Messungen der Umformviskosität ungenügende Werte lieferten.

6.1.7 Farbe und Opazität

Die Farbe der Harze wird mittels Spektralphotometer anhand von Mittelwerten und Standardabweichungen von jeweils drei Proben bestimmt. Bereits optisch sind mit dem bloßen Auge Farbunterschiede, insbesondere zwischen den AP 15.10-Systemen und den Standardsystemen, zu erkennen. Die AP 15.01-Systeme weisen eine stärkere Eigenfarbe (gelb) auf. Abbildung 6.35 gibt eine Übersicht der Probekörper wieder.

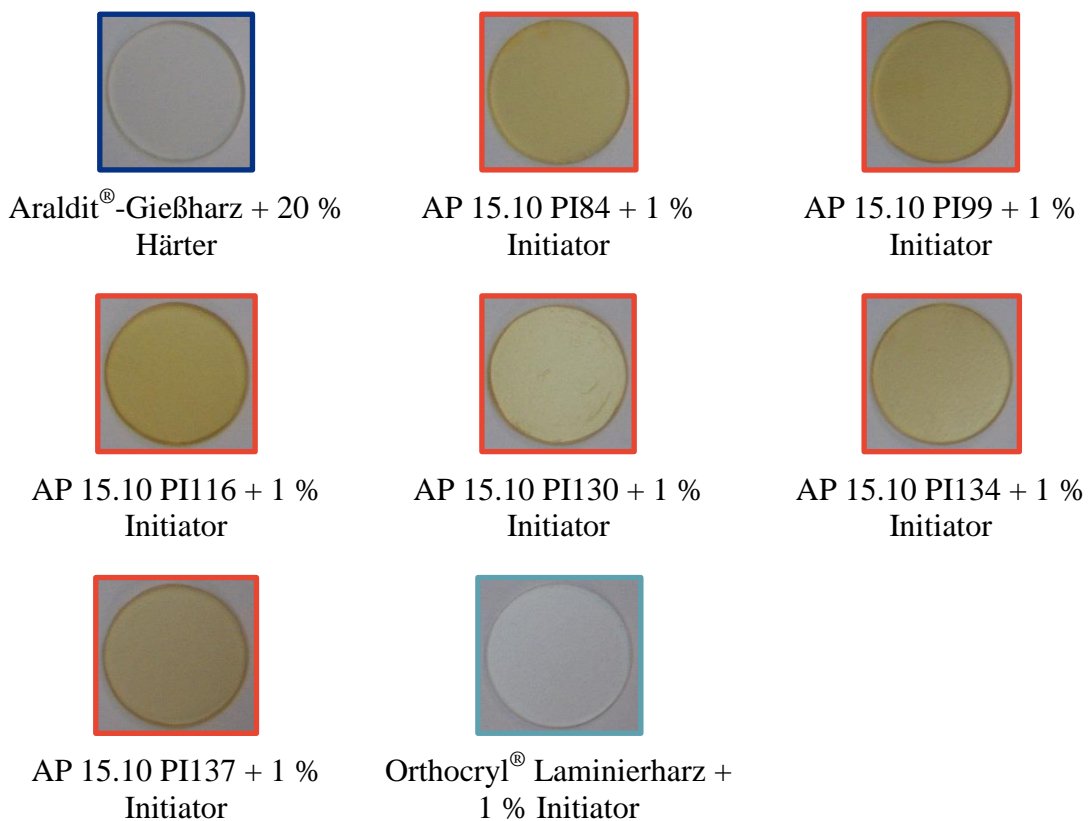


Abbildung 6.35: Proben für Spektralphotometer

Unterschiede zwischen ungetemperten und getemperten Proben sind ebenfalls erkennbar. Zudem lässt sich die Erhöhung der Initiatorkonzentration im Orthocryl® Laminierharzsystem an einer stärkeren Gelbfärbung erkennen. Ein Vergleich der Proben findet sich in Abbildung 6.36 wieder.

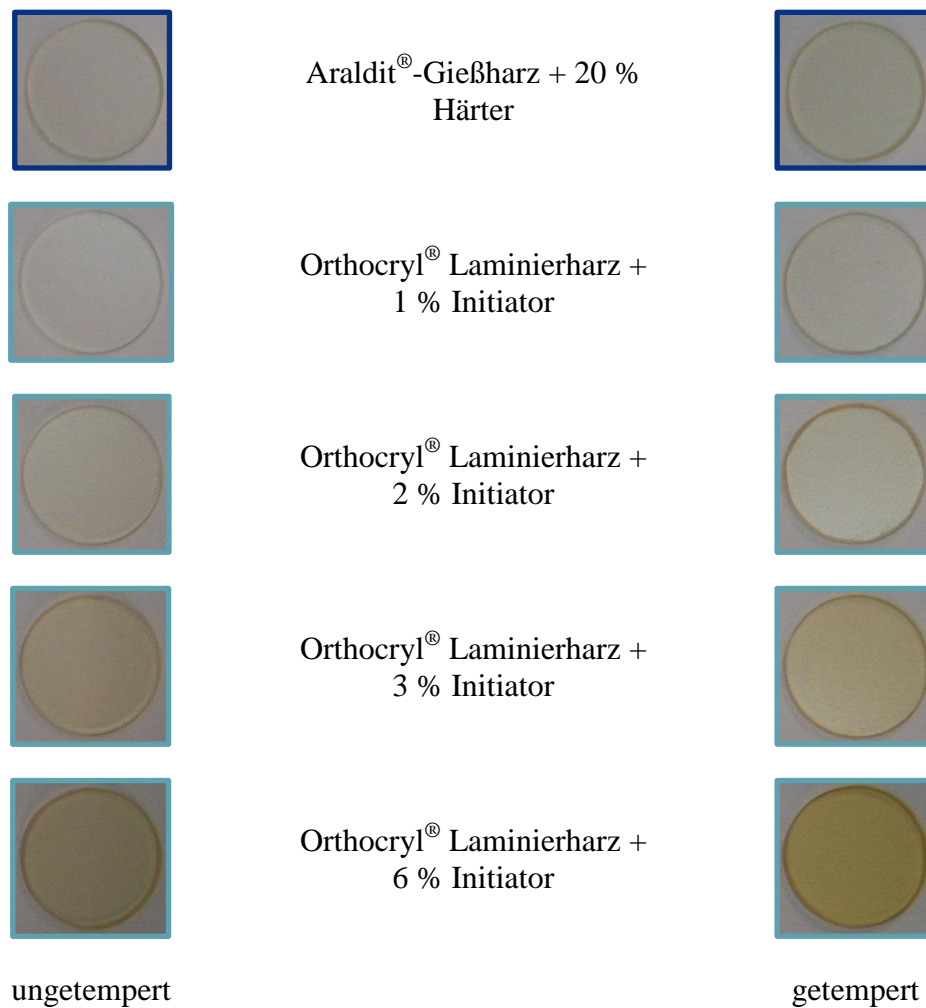


Abbildung 6.36: Proben für Spektralphotometer, ungetempert und getempert

Gemessen wird sowohl hinter weißem Hintergrund (W) als auch hinter schwarzem und weißem Hintergrund (S/W) in Kombination. S/W Messungen sind für die Ermittlung der Opazitätswerte notwendig. Betrachtet werden sowohl Messungen mit Glanzfalle (SCE) als auch ohne Glanzfalle (SCI). SCI bedeutet, dass die Oberflächeneigenschaften nicht mitgemessen werden. Es handelt sich also um eine objektivere Betrachtungsweise. Eine SCE Messung entspricht mehr einer visuellen Bewertung der Probe durch den Beobachter.

Für die Farbmessung spielt die Art des gewählten Hintergrundes, W oder S/W, durch eine zuvor durchgeführte Kalibrierung keine Rolle. Die Messwerte beider Messungen unterscheiden sich nicht. Zur Vereinfachung werden daher im Folgenden nur die Messungen hinter S/W Hintergrund dargestellt.

Es lässt sich in Abbildung 6.37 erkennen, dass die mit Glanzfalle gemessenen L*-Werte (schraffierte Balken) deutlich niedriger sind als die im SCI-Modus gemessenen Werte. Durch die Oberfläche der Probe, die herstellungsbedingt variieren kann, erscheint die Probe dunkler.

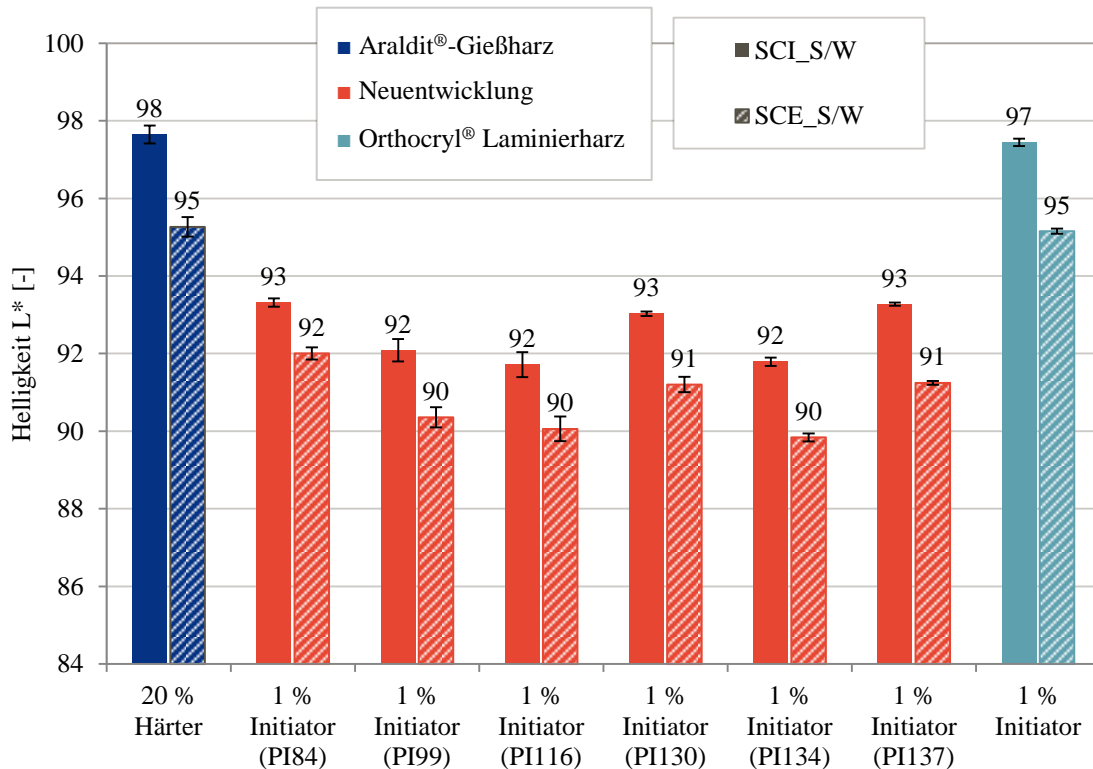


Abbildung 6.37: L*-Werte, ungetempert

Sowohl im SCI als auch im SCE Modus lassen sich die gleichen Trends erkennen. Beide Verfahren können somit für einen Vergleich verschiedener Probekörper genutzt werden.

Die AP 15.01-Systeme weisen niedrigere Helligkeitswerte L* im Vergleich zu den Referenzsystemen (Araldit®-Gießharz und Orthocryl® Laminierharz) auf. Wünschenswert ist ein möglichst helles Harz, um nachträgliche Einfärbungen problemlos zu ermöglichen.

Die Grün- oder Rotanteil a*-Werte sind nicht eindeutig von dem gewählten Modus (SCI oder SCE) abhängig. Im Rahmen der Standardabweichung weisen die Harze vergleichbare Werte auf, siehe Abbildung 6.38.

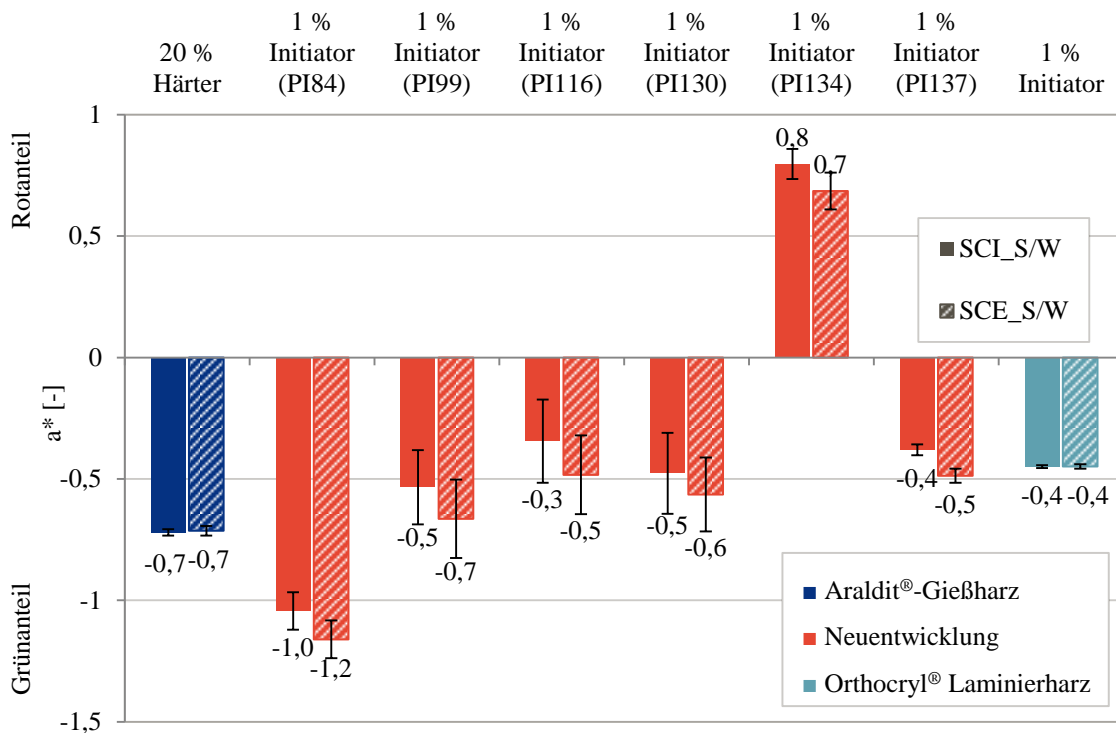


Abbildung 6.38: Grün- oder Rotanteil a^* der Probekörper, ungetempert

Alle untersuchten Harze, bis auf das Entwicklungsharz PI134, weisen negative a^* -Werte auf und tendieren somit zu einem erhöhten Grünanteil. Insbesondere das Harz AP 15.01 PI84 weist einen hohen Grünanteil auf. Das Harz PI134 weist als einziges Harz einen Rotanteil auf.

Auch bei den Blau- oder Gelbanteil b^* -Werten kann keine Abhängigkeit der Werte vom Modus (SCI bzw. SCE) erkannt werden. Deutlich hervor stechen, wie in Abbildung 6.39 zu erkennen, die hohen Blau- oder Gelbanteil b^* -Werte der AP 15.01-Systeme. Hohe positive Werte sind mit hohen Gelbanteilen gleichzusetzen.

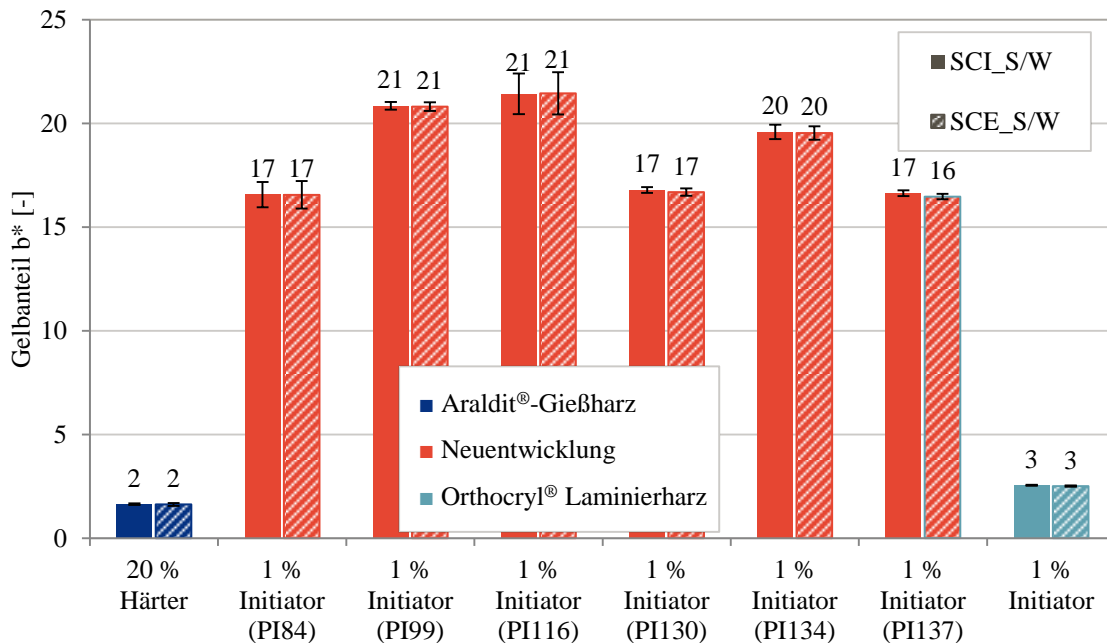


Abbildung 6.39: Blau- oder Gelbanteil b^* der Probekörper, ungetempert

Die nachfolgenden Darstellungen, Abbildung 6.40 bis Abbildung 6.42, beziehen sich auf SCI S/W Messungen.

Die Temperung hat auf die Helligkeit des Araldit®-Gießharzes keinen Einfluss. Eine Temperung des Orthocryl® Laminierharzes senkt hingegen den L^* -Wert. Bei getemperten Proben ist ein Einfluss des Initiatorgehaltes auf die Helligkeit in Abbildung 6.40 gut zu erkennen: mit zunehmendem Initiatorgehalt sinkt die Helligkeit der Probekörper. Bei ungetemperten Proben ist der Einfluss des Initiatorgehaltes nicht so stark ausgeprägt.

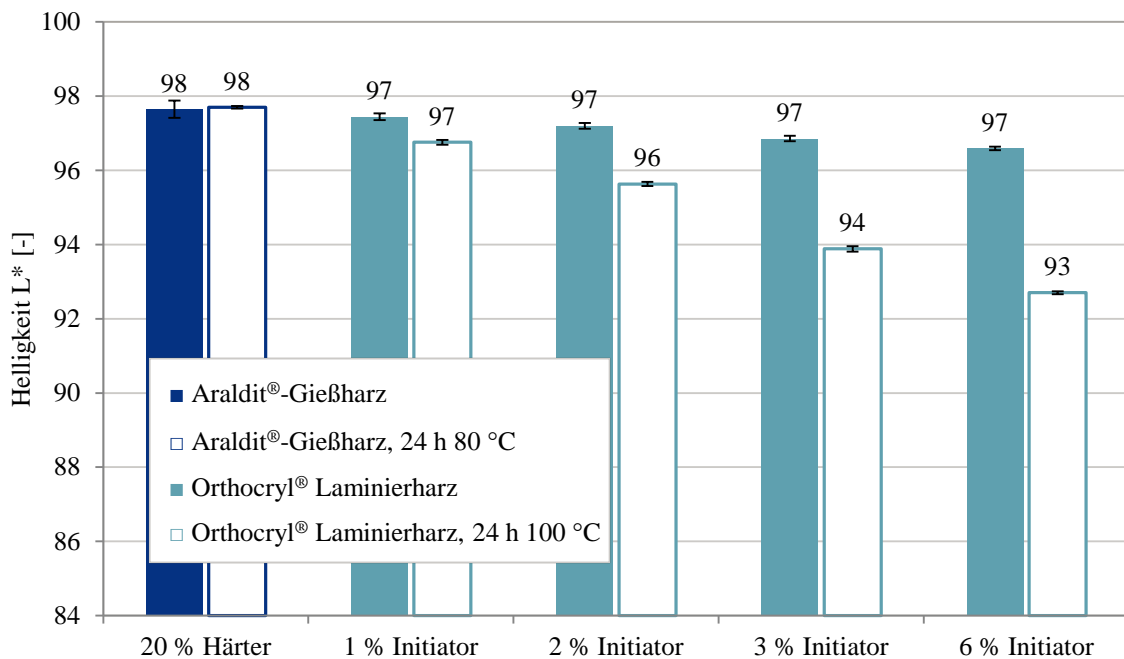


Abbildung 6.40: Vergleich Helligkeit L* der Probekörper, ungetempert und getempert

Der Grünanteil einer Araldit®-Gießharz Probe steigt durch eine nachträgliche Temperung der Probe. Für das Orthocryl® Laminierharz kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Bis 2 % Initiator steigt der Grünanteil durch die Temperung. Ab 3 % Initiator sinkt der Grünanteil durch eine anschließende Temperung. Bei ungetemperten Proben ist außerdem ein Zusammenhang zwischen Initiatorkonzentration und Grünanteil zu erkennen. Mit zunehmender Initiatorkonzentration steigt der Grünanteil. Abbildung 6.41 zeigt außerdem, dass der Grünanteil einer Probe mit 3 % Initiator und Temperung am niedrigsten ist.

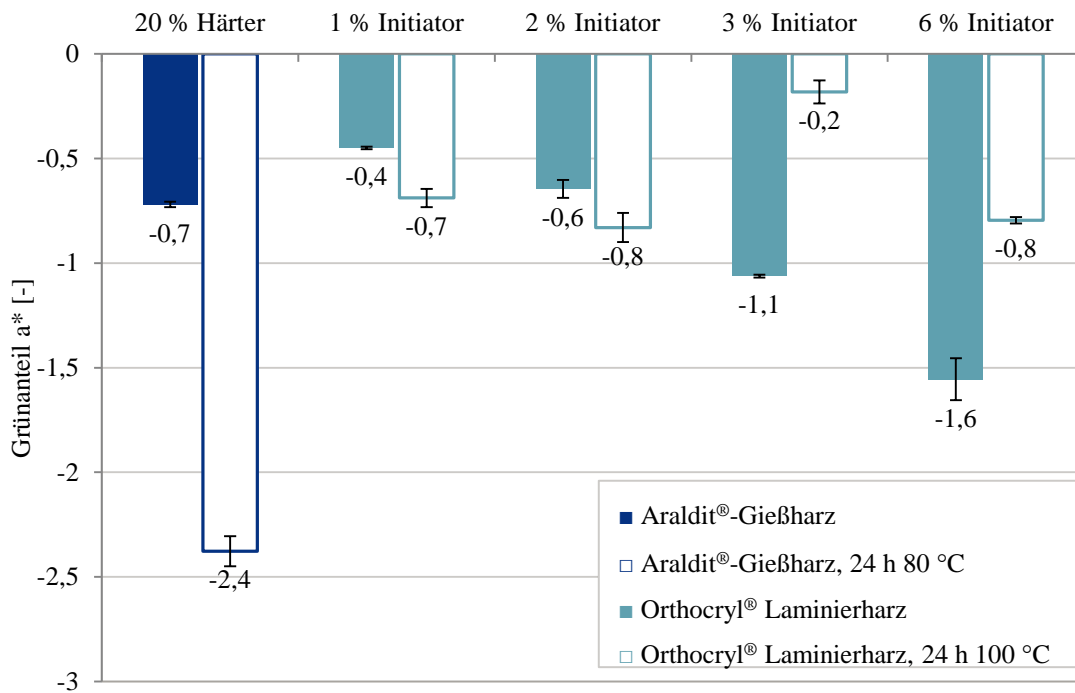


Abbildung 6.41: Vergleich Grün- oder Rotanteil a* der Probekörper, ungetempert und getempert

Für die Messung des Gelbanteils lässt sich sowohl für das Araldit®-Gießharz als auch für das Orthocryl® Laminierharz die Aussage treffen, dass durch die Temperung das Harz gelber wird. Außerdem steigt mit zunehmendem Initiatorgehalt ebenfalls der Gelbanteil. In Abbildung 6.42 kann nachvollzogen werden, dass dies sowohl bei den ungetemperten Proben als auch bei den getemperten Proben der Fall ist. Jedoch ist der Einfluss des Initiators bei getemperten Proben deutlich stärker. Die Erhöhung des Gelbanteils ist jedoch nicht mit einer Zersetzung des Polymers, welche bei höheren Temperaturen stattfindet, zu verwechseln. Diese könnte beispielweise mittels thermogravimetrischer Analyse bestimmt werden.

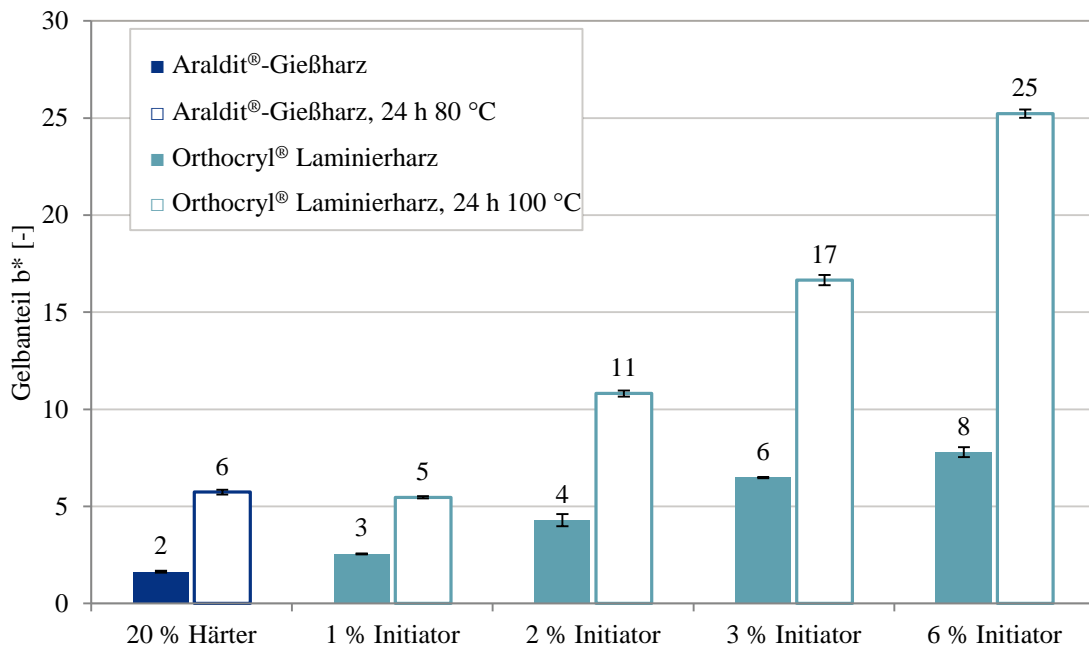


Abbildung 6.42: Vergleich Blau- oder Gelbanteil b^* der Probekörper, ungetempert und getempert

In Tabelle 6.4 sind die empfundenen Farbabstände für die S/W-Messungen im SCI-Modus als Vergleichsmatrix zusammengefasst. Dabei erhöht sich mit steigendem Farbabstand die Graustufe des Zellhintergrundes. Ein weißer Hintergrund entspricht keinem wahrnehmbaren Farbunterschied. Ein dunkler Hintergrund weist auf einen wahrnehmbaren Farbunterschied hin. Die Ermittlung des Farbabstandes erfolgt dabei paarweise.

Dabei wird zur Bewertung des empfundenen Farbabstandes folgende Skala verwendet [114]:

- $\Delta E < 1$: normalerweise nicht wahrnehmbarer Farbunterschied
- $1 < \Delta E < 2$: geringer Farbunterschied, der nur für das geübte Auge sichtbar ist
- $2 < \Delta E < 3$: Farbunterschied wahrnehmbar, aber als gering empfunden
- $3 < \Delta E < 5$: wahrnehmbarer Farbunterschied
- $5 < \Delta E < 10$: sehr deutlich wahrnehmbarer Farbunterschied
- $\Delta E > 10$: starker Farbunterschied

Tabelle 6.4: Empfundener Farbabweichung ΔE im SCI-S/W-Modus, ungetempert

	Araldit®-Gießharz + 20 % Härter	AP 15.01 PI84 + 1 % Initiator	AP 15.11 PI99 + 1 % Initiator	AP 15.11 PI116 + 1 % Initiator	AP 15.01 PI130 + 1 % Initiator	AP 15.01 PI134 + 1 % Initiator	AP 15.01 PI137 + 1 % Initiator	Orthocryl® Laminierharz + 1 % Initiator
Araldit®-Gießharz + 20 % Härter	0,0	15,5	20,0	20,7	15,8	18,9	15,6	1,0
AP 15.01 PI84 + 1 % Initiator	15,5	0,0	4,5	5,2	0,7	3,9	0,7	14,6
AP 15.11 PI99 + 1 % Initiator	20,0	4,5	0,0	0,7	4,2	1,9	4,4	19,1
AP 15.11 PI116 + 1 % Initiator	20,7	5,2	0,7	0,0	4,8	2,2	5,0	19,7
AP 15.01 PI130 + 1 % Initiator	15,8	0,7	4,2	4,8	0,0	3,3	0,3	14,9
AP 15.01 PI134 + 1 % Initiator	18,9	3,9	1,9	2,2	3,3	0,0	3,5	18,0
AP 15.01 PI137 + 1 % Initiator	15,6	0,7	4,4	5,0	0,3	3,5	0,0	14,7
Orthocryl® Laminierharz + 1 % Initiator	1,0	14,6	19,1	19,7	14,9	18,0	14,7	0,0

Besonders deutlich zu erkennen sind die hohen Farbunterschiede zwischen den AP 15.01-Systemen und den Referenzsystemen. Dabei liegen die ΔE über 10. Innerhalb der AP 15.01-Systeme liegen die Farbunterschiede zwischen 0,3 und maximal 5,2.

Für die Bestimmung der Farbunterschiede zwischen den getemperten und ungetemperten Proben wird ebenfalls der SCI-S/W Modus zur Auswertung verwendet. Wie in Tabelle 6.5 zu erkennen, steigt der Farbunterschied durch Temperung und zunehmender Initiatorkonzentration. Auch eine Temperung des Araldit®-Gießharzes zeigt einen wahrnehmbaren Farbunterschied.

Tabelle 6.5: Empfundener Farbabstand ΔE im SCI-S/W-Modus, ungetempert und getempert

		Araldit®-Gießharz + 20 % Härter	Orthocryl® Laminierharz				Araldit®-Gießharz + 20 % Härter, 24 h 80 °C	Orthocryl® Laminierharz			
			+ 1 % Initiator	+ 2 % Initiator	+ 3 % Initiator	+ 6 % Initiator		+ 1 % Initiator, 24 h 100 °C	+ 2 % Initiator, 24 h 100 °C	+ 3 % Initiator, 24 h 100 °C	+ 6 % Initiator, 24 h 100 °C
Araldit®-Gießharz + 20 % Härter		0,0	1,0	2,7	4,9	6,3	4,4	3,9	9,4	15,5	24,1
Orthocryl®	+ 1 % Initiator	1,0	0,0	1,8	4,0	5,4	3,7	3,0	8,5	14,5	23,2
	+ 2 % Initiator	2,7	1,8	0,0	2,3	3,7	2,3	1,3	6,7	12,8	21,4
	+ 3 % Initiator	4,9	4,0	2,3	0,0	1,4	1,7	1,1	4,5	10,6	19,2
	+ 6 % Initiator	6,3	5,4	3,7	1,4	0,0	2,5	2,5	3,2	9,4	17,9
Araldit®-Gießharz + 20 % Härter, 24 h 80 °C		4,4	3,7	2,3	1,7	2,5	0,0	2,0	5,7	11,8	20,2
Orthocryl®	+ 1 % Initiator, 24 h 100 °C	3,9	3,0	1,3	1,1	2,5	2,0	0,0	5,5	11,6	20,2
	+ 2 % Initiator, 24 h 100 °C	9,4	8,5	6,7	4,5	3,2	5,7	5,5	0,0	6,1	14,7
	+ 3 % Initiator, 24 h 100 °C	15,5	14,5	12,8	10,6	9,4	11,8	11,6	6,1	0,0	8,7
	+ 6 % Initiator, 24 h 100 °C	24,1	23,2	21,4	19,2	17,9	20,2	20,2	14,7	8,7	0,0

Der Farbabstand ΔE zwischen den Referenzsystemen Araldit®-Gießharz und Orthocryl® Laminierharz ist insbesondere in Gegenwart von schwachen Initiatorkonzentrationen bei Orthocryl® Laminierharz gering.

Eine Erhöhung des Initiators führt bei dem Referenzsystem Orthocryl® Laminierharz zu einer Farbänderung. Diese Vergilbung wird durch den tertiären Aminobeschleuniger verursacht, der mit dem Initiator reagiert (laut Sicherheitsdatenblatt handelt es sich bei dem Beschleuniger um 1,1'-(p-Tolylimino)dipropen-2-ol [28]). Diese Verfärbung ist umso heftiger, je größer die BPO Konzentration ist bzw. je mehr Radikale vorhanden sind [113].

Ein einfacher Versuch mit N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin als tertiäres Amin verdeutlicht dies. Hierfür werden 2 ml einer 1:1 Mischung Aceton (634A3, Otto Bock HealthCare GmbH) mit N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin (Sigma Aldrich) zu einer definierten Menge Initiator pipettiert (0,1 g, 0,2 g bzw. 0,4 g). In Abbildung 6.43 ist zu erkennen, dass eine höhere Initiator-Konzentration zu einer Verstärkung des Farbumschlages führt. Des Weiteren führt eine Temperaturerhöhung (Ölbad T = 100 °C) zu einer Verstärkung des Farbumschlages. Der Farbumschlag ist zeitabhängig, d. h. die Probe verfärbt sich mit zunehmender Zeit weiter.

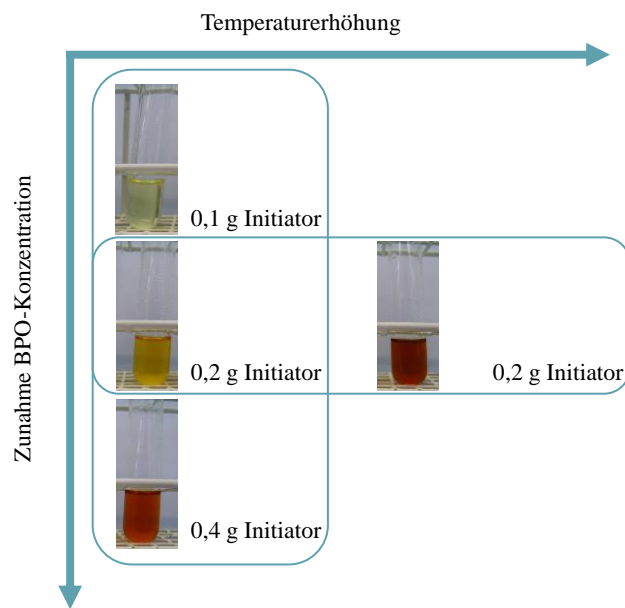


Abbildung 6.43: Farbumschlag der Reaktion Beschleuniger mit Initiator

Die Verfärbung von Acrylharzen während der Polymerisation kann demnach zwei Ursachen haben:

- höhere Initiatorkonzentrationen führen zu stärkeren Verfärbungen (es stehen mehr Radikale für die Reaktion zur Verfügung)
- höhere Temperaturen während der Reaktion führen zu stärkeren Verfärbungen (es stehen schneller Radikale für die Reaktion zur Verfügung).

Der Farbabstand ΔE der AP 15.01-Systeme zu den Referenzsystemen variiert von 14,6 bis 20,7. Eine Ursache wird die bereits intensivere Eigenfarbe der AP 15.01-Systeme im Vergleich zu den Referenzsystemen sein. Abbildung 6.44 verdeutlicht die gelbliche Eigenfarbe der AP 15.01-Systeme.

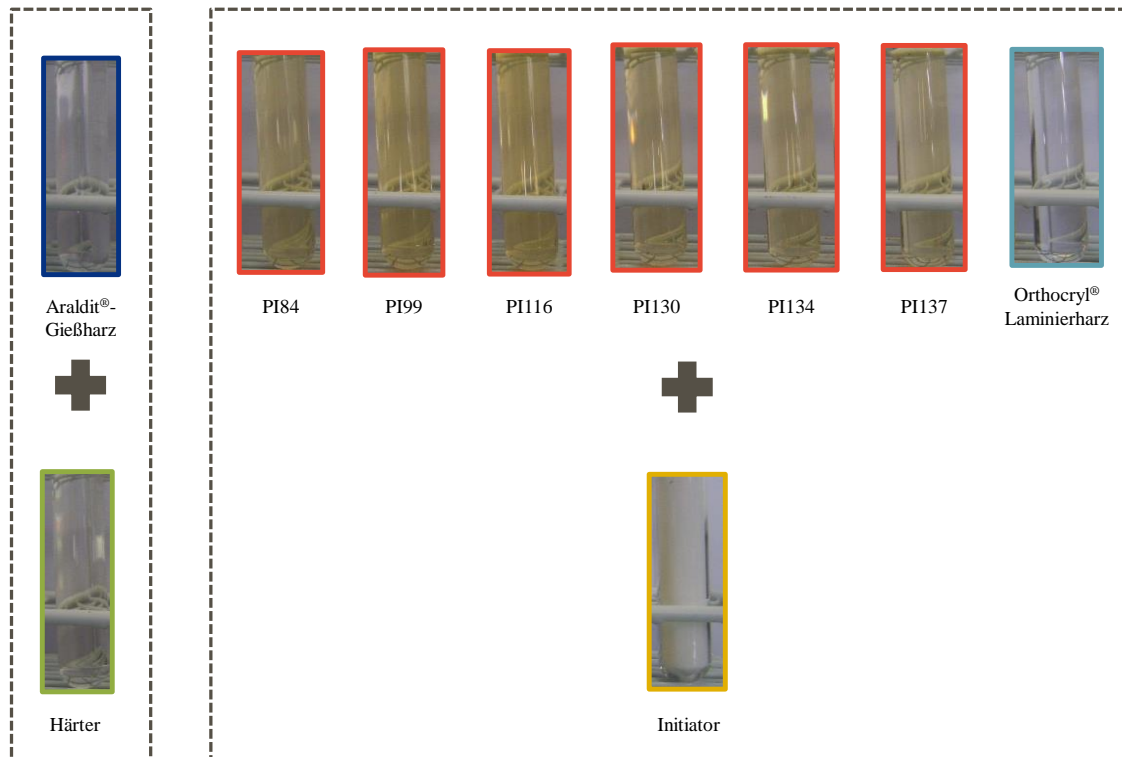


Abbildung 6.44: Eigenfarbe der Harzsysteme

Des Weiteren kann die Opazität mittels Messung über S/W bestimmt werden. An den Messwerten aus Abbildung 6.45 ist zu erkennen, dass eine hohe Opazität der AP 15.01-Systeme im Vergleich zu den Referenzharzen vorliegt.

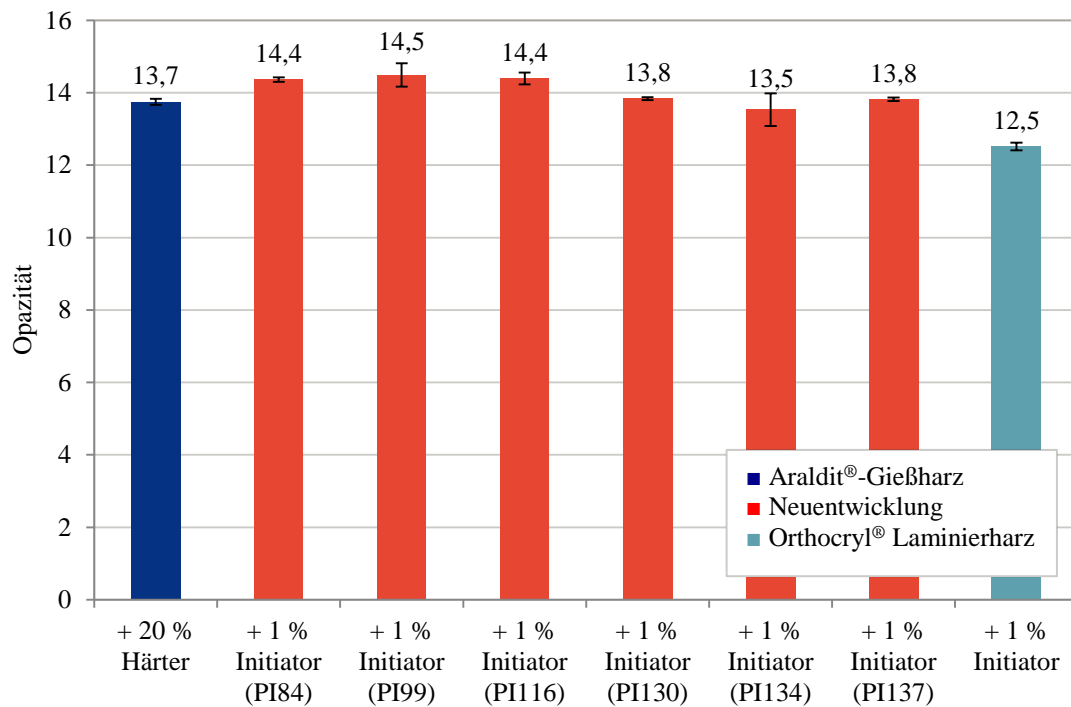


Abbildung 6.45: Opazitäts-Werte, ungetempert

Der Einfluss der Temperung auf die Opazität ist bei den untersuchten Standardharzsystemen gegenläufig.

Während eine Temperung des Araldit®-Gießharzes zu einer niedrigeren Opazität führt, bewirkt eine Temperung der Orthocryl® Laminierharzproben eine Erhöhung der Opazitätswerte. In Abbildung 6.46 ist außerdem der Zusammenhang mit der Initiatorkonzentration zu erkennen.

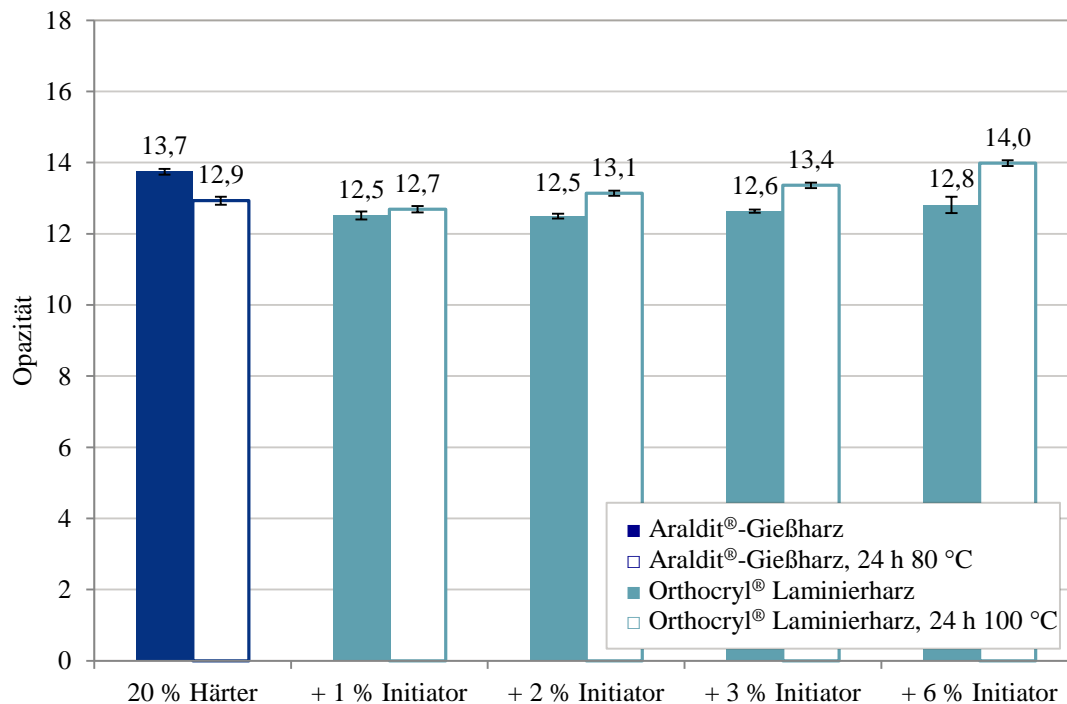


Abbildung 6.46: Vergleich Opazitäts-Werte, getempert und ungetempert

Die starken Farb- und Opazitätsabweichungen der Neuentwicklung zu den bestehenden Standardsystemen müssen mit einer Einfärbbarkeit der Harze verglichen werden. Insbesondere die hohen Gelbanteile der AP 15.01-Systeme könnten zu einer Verschlechterung der Einfärbbarkeit führen. Darüber hinaus sollte bei Verwendung gleicher Farbsysteme berücksichtigt werden, dass andere Farbkonzentrationen und Mischungsverhältnisse notwendig werden, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Bei einer weiteren systematischen Entwicklung eines neuen Harzsystems muss die Einfärbbarkeit berücksichtigt werden. Diese Anforderung liegt jedoch nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit.

6.1.8 Zytotoxizität

Die Zytotoxizität wird an einer Probe repräsentativ bestimmt. Die Messung findet anhand verschiedener Verdünnungsstufen statt (unverdünnt, 50 % verdünnt, 30 % verdünnt und 12,5 % verdünnt). Für jede Verdünnungsstufe wird eine Sechsfach-Bestimmung durchgeführt. Ausgewertet werden die Mittelwerte der unverdünnten Probe inklusive Standardabweichung. Mittels der verschiedenen Verdünnungsstufen

kann die Plausibilität der Ergebnisse überprüft werden (abnehmende Zytotoxizität mit zunehmender Verdünnungsstufe). Darüber hinaus kann insbesondere bei zytotoxischen Proben eine Konzentrations-Wirkungs-Analyse durchgeführt werden.

Wie in Abbildung 6.47 zu erkennen ist, liegen alle getesteten Harze unterhalb von 30 % Wachstumshemmung (grüne Linie) im unverdünnten Zustand und werden somit als nicht zytotoxisch bewertet. Die mikroskopischen Bewertungen zeigen keine Auffälligkeiten und entsprechen den Wachstumshemmungswerten. Von keiner der getesteten Proben sind gewebescheidende Effekte beim späteren Einsatz als Schaftmaterial zu erwarten.

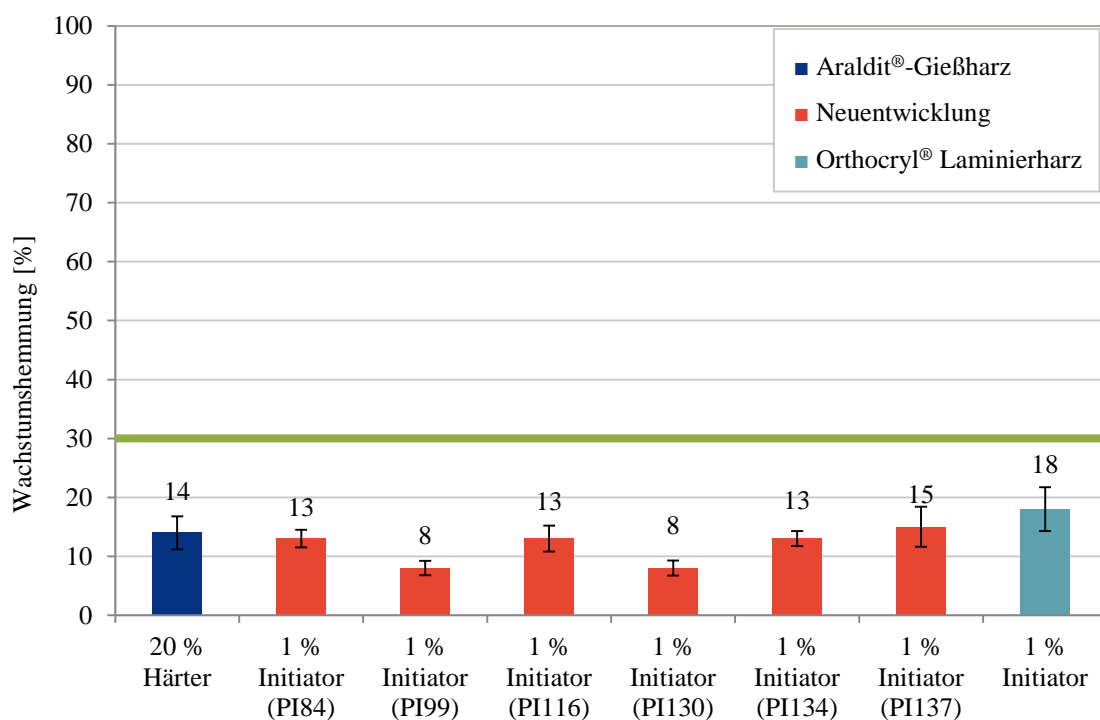


Abbildung 6.47: Wachstumshemmungswerte, ungetempert

Nicht reagierter Initiator könnte bei nicht getemperten Orthocryl® Laminierharz Proben zu einer erhöhten Wachstumshemmung führen. Kritisch für die Biokompatibilität kann bei PMMA außerdem der Restmonomergehalt nach der Polymerisation sein [115]. Beides scheint jedoch entweder in nicht kritischen Konzentrationen bzw. nicht mit dem Zellkulturmedium extrahierbar vorzuliegen.

Auch Erhöhungen der Initiatorkonzentration überschreiten nicht den kritischen Wachstumshemmungswert. Wie in Abbildung 6.48 zu erkennen, verschlechtert eine Temperung die Vitalität der Zellen nicht.

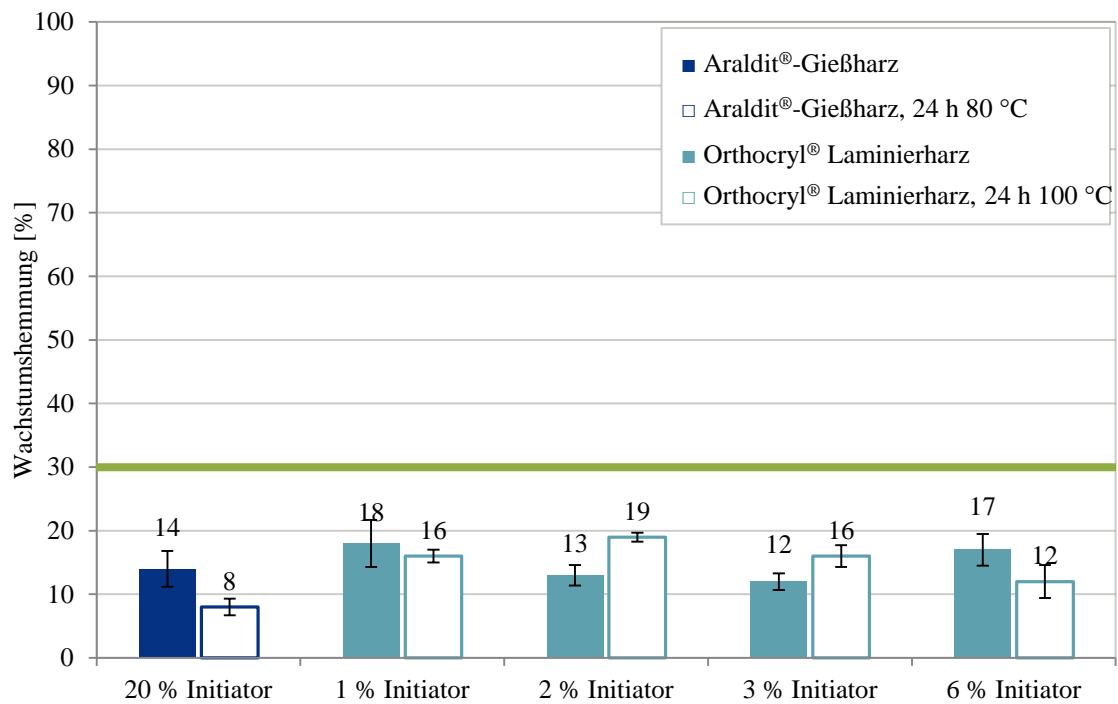


Abbildung 6.48: Wachstumshemmungswerte, Vergleich getempert und ungetempert

Ferner zeigt die mikroskopische Bewertung der Zellen ein mit den Wachstumshemmungswerten vergleichbares Ergebnis. Die in Tabelle 6.6 wiedergegebenen Reaktivitätswerte entsprechen keiner oder nur geringer Reaktivität in der optischen Beurteilung.

Tabelle 6.6: Mikroskopische Auswertung Zytotoxizität

	Reaktivitätswert (getempert)
Araldit®-Gießharz + 20 % Härter	1 (0)
AP 15.01 PI84 + 1 % Initiator	1
AP 15.01 PI99 + 1 % Initiator	0
AP 15.01 PI116 + 1 % Initiator	1
AP 15.01 PI130 + 1 % Initiator	1
AP 15.01 PI134 + 1 % Initiator	1
AP 15.01 PI137 + 1 % Initiator	1
Orthocryl® Laminierharz + 1 % Initiator	1 (1)
Orthocryl® Laminierharz + 2 % Initiator	1 (1)
Orthocryl® Laminierharz + 3 % Initiator	1 (1)
Orthocryl® Laminierharz + 6 % Initiator	1 (1)

Bei Epoxidharzen ist insbesondere der Umgang mit den Ausgangskomponenten gesundheitlich bedenklich. Die vollständig ausgehärteten Materialien sind nicht toxisch [19].

Der Zytotoxizitätstest alleine stellt keine umfassende Risikobetrachtung bezüglich der Biokompatibilität dar. Beispielsweise sollte darüber hinaus für Prothesenmaterialien mit Hautkontakt eine Betrachtung der Irritation und Sensibilisierung erfolgen.

Einer Studie von Petrofsky et al. zufolge, kann es bei Prothesenschäften, die direkt nach der Herstellung auf der Haut verwendet werden, zu Nierenschädigungen kommen [116]. Inwiefern dies auf die in dieser Arbeit untersuchten Harze zutrifft, müssten weitere Untersuchungen zeigen. Laut DSC Messungen enthält frisch hergestelltes Orthocryl® Laminierharz Reste an Monomeren, die Probleme verursachen könnten.

Inwiefern es sich bei der Zytotoxizitätsprüfung um eine realitätsnahe Testprozedur handelt, ist zu hinterfragen. Anwendungsbeobachtungen deuten darauf hin, dass ein nicht bestandener Zytotoxizitätstest nicht mit einem Risikopotenzial für den Träger von Medizinprodukten gleichzusetzen ist. Im Rahmen der Risikoanalyse sollten daher die

Testergebnisse als Hilfsmittel für die Bewertung der Risiken verwendet werden. Es sind jedoch weitere Untersuchungen für die toxikologische Beurteilung des Produktes in Erwägung zu ziehen (z. B. Epikutantest).

6.2 Charakterisierung der Compositeproben

Die Charakterisierung der Proben am Faserverbund-System wird analog den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Verfahren durchgeführt. Es wird dabei die systematische Vorgehensweise am Standardsystem Orthocryl[®]-Laminierharz mit 1 % Initiator getempert diskutiert. Neuentwicklungen, die als Reinharzsystem als geeignet charakterisiert werden, können analog betrachtet und geprüft werden. Alle verwendeten Charakterisierungsmethoden können bei neuen Systemen angewandt werden. Für einen strukturierten Vergleich der Harzneuentwicklungen sollten der Faservolumengehalt sowie die Lagepläne gleich gehalten werden. Dadurch kann sichergestellt werden, dass nur das Harz sowie die Harz-Faserhaftung einen Einfluss auf die Ergebnisse haben.

Es wird das bestehende Referenzsystem Orthocryl[®] Laminierharz hinsichtlich der Eigenschaften im Faserverbund geprüft und charakterisiert.

6.2.1 Faservolumengehalt

Der Faservolumengehalt φ wird im Rahmen dieser Arbeit als reiner Kohlenstofffasergehalt (G und UD) definiert. Der DACRON[®]-Filz und der Perlon[®]-Trikotschlauch werden bei der nasschemischen Methode entfernt und nur der Rückstand (Kohlenstofffasern) ausgewertet.

Die Faservolumenanteile der hergestellten Platten werden jeweils an vier Proben pro Platte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.49 zusammengefasst.

Für den Aufbau D-P-G-G-G-P werden drei Platten mit jeweils vier Entnahmestellen getestet. Für die beiden anderen Lagentypen werden jeweils vier Platten überprüft.

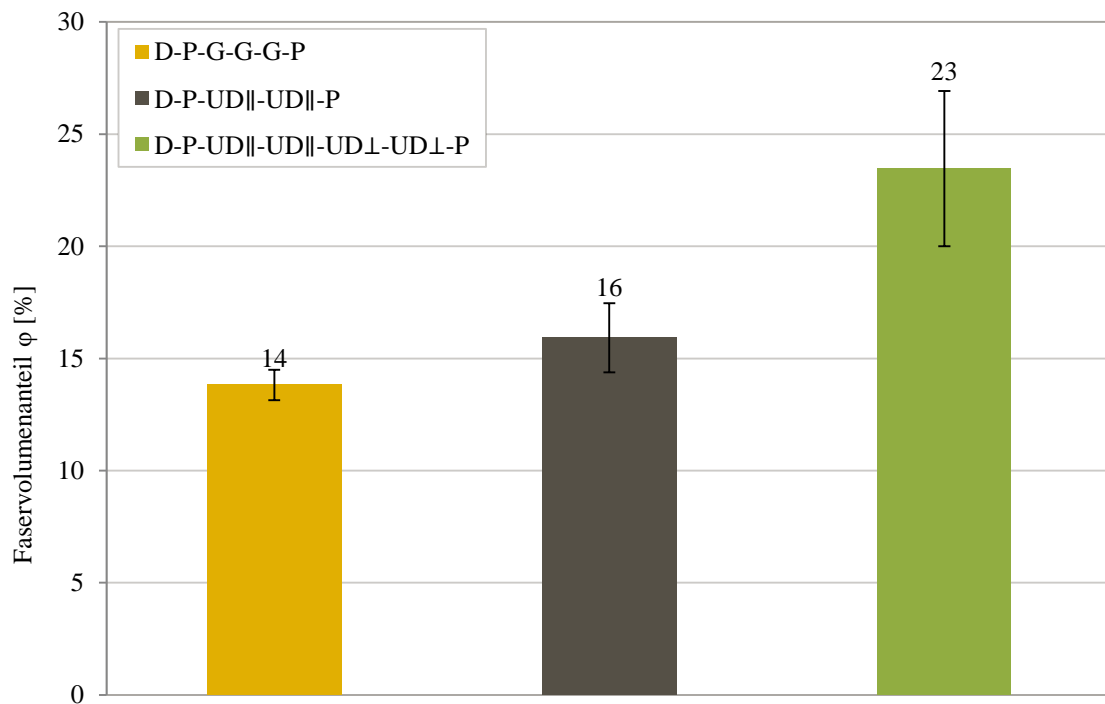


Abbildung 6.49: Faservolumengehalt

Dabei ist zu erkennen, dass im unteren Schaftbereich (D-P-G-G-G-P) der geringste Faservolumenanteil vorliegt. Die drei Lagen Carbonfaser-Gewebe, welche um jeweils 30° versetzt aufgebracht werden, weisen aufgrund ihrer Körper-Bindung eine nicht so dichte Struktur auf wie das Carbonfaser-Gewebeband als UD.

Die Streuungen innerhalb einer Platte betragen 0,2 bis 5,8 %. Hohe Streuungen kommen insbesondere bei dem Lagentyp D-P-UD||-UD||-UD⊥-UD⊥-P vor. Bei diesem Lagentyp sind ebenfalls hohe Streuungen der Probekörperdicke zu erkennen. Die hohen Faservolumengehaltsstreuungen werden durch die hohen Dickenstreuungen verursacht. Es kann in Tabelle 6.7 nachvollzogen werden, dass hohe Dickenstreuungen mit hohen Faservolumenstreuungen korrelieren. Ursprung dessen wird ein ungleichmäßiger Anpressdruck während der Herstellung sein.

Tabelle 6.7: Mittelwerte und Standardabweichungen der Probenkörperdicke sowie des Faservolumengehalts

	Probekörperdicke		Faservolumengehalt	
	Mittelwert [mm]	Standard- abweichung [mm]	Mittelwert [%]	Standard- abweichung [%]
D-P-G-G-G-P	2,43	0,13	13,82	0,68
D-P-UD -UD -P	2,63	0,26	15,92	1,55
D-P-UD -UD -UD _⊥ -UD _⊥ -P	3,61	0,53	23,46	3,46

Literaturwerte für Faservolumengehalte liegen etwas höher, aber in vergleichbarer Größenordnung [53]. Es ist davon auszugehen, dass Orthopädietechniker eine Überdimensionierung des Schaftes aus Sicherheitsgründen durchführen. Bekannt ist beispielsweise die zusätzliche Verwendung von Carbonfaser-Flechtschläuchen.

Die Bestimmung des Faservolumengehaltes ist für die Interpretation der nachfolgenden Eigenschaften wichtig und sollte bei einem Vergleich mit einer Neuentwicklung gleichgehalten werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht einen Vergleich der unterschiedlichen Matrixsysteme (z. B. Neuentwicklungen) mit gleichbleibenden Fasern. Konstruktive Lösungsansätze sollten davon getrennt betrachtet werden.

6.2.2 Schlagzähigkeit

Die Schlagzähigkeit Charpy, ungekerbt a_{cU} der Compositeproben, wird mit Charpy-Probekörpern ohne Kerbe ermittelt. Der Hammer wird so ausgewählt, dass die ermittelte Verlustenergie 20 – 80 % des Hammerwertes beträgt. Ausgewertet werden der Mittelwert und die Standardabweichung aus 10 Messungen.

Die Mittelwerte der bei 100 °C für 24 h getemperten Proben sind in Abbildung 6.50 grafisch aufbereitet dargestellt.

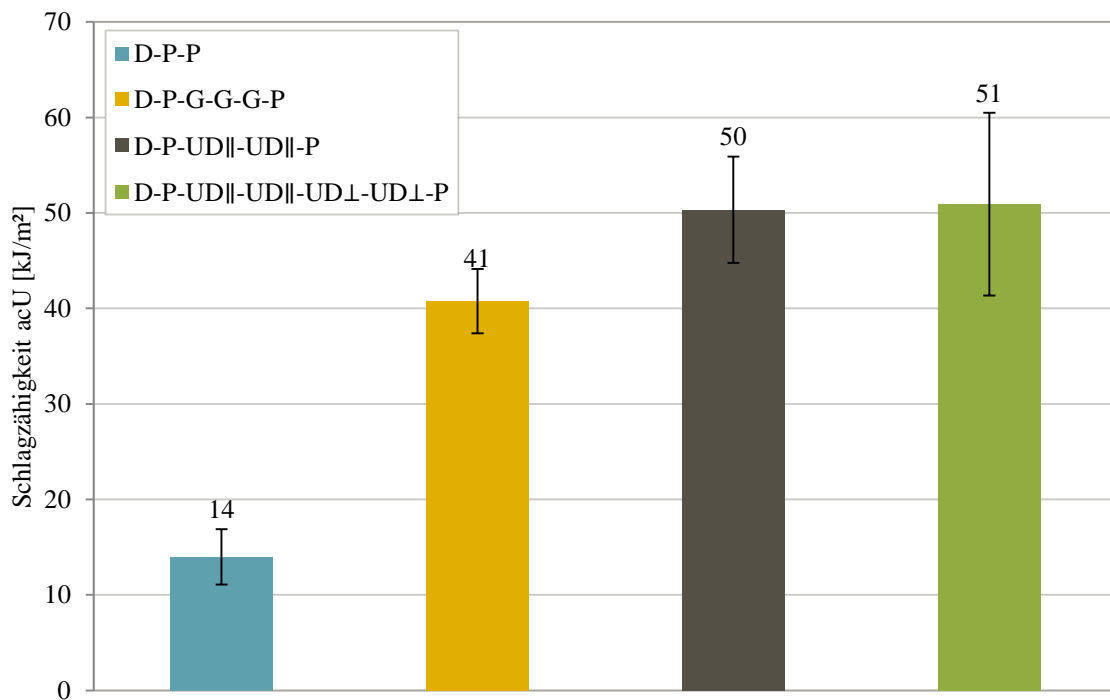


Abbildung 6.50: Schlagzähigkeit Compositeproben, getempert

Die Schlagzähigkeit der Proben ohne Kohlenstofffasern ist im Vergleich zu einer Reinharzprobe ohne DACRON®-Filz und Perlon®-Trikot Schlauch von der Größenordnung vergleichbar. Deutliche Veränderungen zeigen sich durch die Verwendung von Kohlenstofffasern. Die Schlagenergie, die der Werkstoff absorbiert, kann durch die Fasern um ca. das Dreifache gesteigert werden. Dabei kann festgestellt werden, dass der Faservolumengehalt nicht das entscheidende Kriterium für die Schlagzähigkeit ist, sondern die Art des textilen Halbzeuges. Dabei sind Fasern 90° zur Schlagrichtung besonders vorteilhaft. Die hohen Streuungen lassen keine Unterscheidung der Schlagzähigkeitswerte für D-P-UD||-UD||-P und D-P-UD||-UD||-UD⊥-UD⊥-P zu.

6.2.3 Zugversuch

Die Zugfestigkeit σ_M und der E-Modul werden an 25 x 250 mm Probekörpern ermittelt. Ausgewertet werden der Mittelwert sowie die Standardabweichung aus 10 Messungen. Die E-Modul-Ergebnisse der Proben sind in Abbildung 6.51 zusammengefasst.

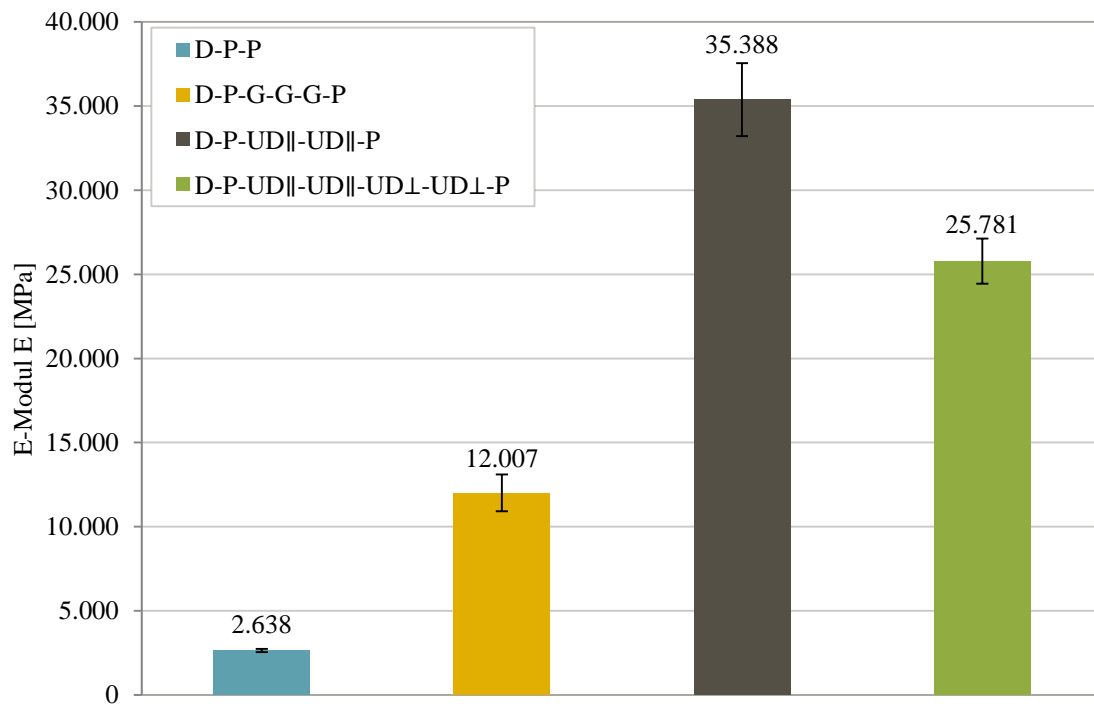


Abbildung 6.51: E-Modul Compositeproben, getempert

Der E-Modul ist bei der D-P-UD_{||}-UD_{||}-P Probe am größten. Grund dafür ist, dass bei dieser Probe die Fasern alle in Lastrichtung (0°) liegen. Für die theoretische Berechnung des E-Moduls kann die Mischungsregel angewandt werden [15]. Dabei berechnet sich der Längs-E-Modul $E_{||}$ aus dem E-Modul der Faser in Längsrichtung $E_{f||}$, dem Faservolumengehalt φ und dem E-Modul der Matrix E_m :

$$E_{||} = E_{f||} \cdot \varphi + E_m \cdot (1 - \varphi) \quad (6.1)$$

Es ergibt sich ein theoretisch berechneter E-Modul der Fasern in Längsrichtung von 40.000 MPa. Der gemessene E-Modul erreicht somit nur 88 % des berechneten Wertes. Hauptursachen für die Abweichung sind, dass die Fasern nicht vollständig in 0° Lastrichtung liegen (z. B. Verzug während der Herstellung) sowie die Streuungen der zu verrechnenden Größen.

Die Fasern der Probe D-P-UD_{||}-UD_{||}-UD_⊥-UD_⊥-P liegen zur Hälfte in 0° und zur anderen Hälfte in 90° Richtung. Die theoretische Berechnung kann ebenfalls nach der Mischungsregel erfolgen, berücksichtigt jedoch für die Querfasern zusätzlich auch die Querkontraktion ν sowie den Faser-E-Modul in Querrichtung $E_{f\perp}$ [15]. Die Berechnung des Quer-Elastizitätsmoduls E_{\perp} erfolgt nach Formel 6.2:

$$E_{\perp} = \frac{E_m}{1 - \nu_m^2} \cdot \frac{1}{(1 - \varphi) + \frac{E_m}{(1 - \nu_m^2) \cdot E_{f\perp}} \cdot \varphi} \quad (6.2)$$

Da ν und $E_{f\perp}$ nicht bekannt sind, müssen hierfür Annahmen getroffen werden, die zu einer Ungenauigkeit des Endergebnisses führen ($\nu = 0,4$ und $E_{f\perp} = 0,1 \cdot E_{f\parallel}$).

Für den Lagenaufbau D-P-UD_∥-UD_∥-UD_⊥-UD_⊥-P wird davon ausgegangen, dass die Anteile der Fasern in Längsrichtung den Anteilen der Fasern in Querrichtung entsprechen. Somit ergibt sich die Formel 6.3 für das System mit Quer- und Längsfasern:

$$E_{\parallel+\perp} = E_{\parallel} \cdot 0,5 + E_{\perp} \cdot 0,5 \quad (6.3)$$

E_{\parallel} berechnet sich dabei analog zur Formel 6.1 mit angepasstem Faservolumengehalt.

Es ergibt sich ein theoretischer Wert von 30.000 MPa für das System D-P-UD_∥-UD_∥-UD_⊥-UD_⊥-P. Der experimentell ermittelte E-Modul entspricht 86 % des theoretisch errechneten Wertes.

Die Kohlenstofffasern der Probe D-P-G-G-G-P liegen in 0°, 30°, 60°, 90°, 120° und 150° Richtung und somit nur zu einem geringen Prozentsatz lastgerecht. Die Berechnung der teilweise schräg liegenden Fasern erfolgt anhand der Polartransformation des Elastizitätsgesetzes [15].

Die Probe D-P-P weist, erwartungsgemäß, den geringsten E-Modul auf. Dennoch kann festgestellt werden, dass DACRON[®]-Filz und Perlon[®]-Trikotschlauch zu einer leichten Erhöhung des E-Moduls gegenüber der Reinharzprobe führen. Diese Aussage muss jedoch, da unterschiedliche Probegeometrien und Geschwindigkeiten verwendet wurden, überprüft werden.

Auch die Zugfestigkeit zeigt, wie in Abbildung 6.52 zu erkennen, ein ähnliches Verhalten wie der E-Modul.

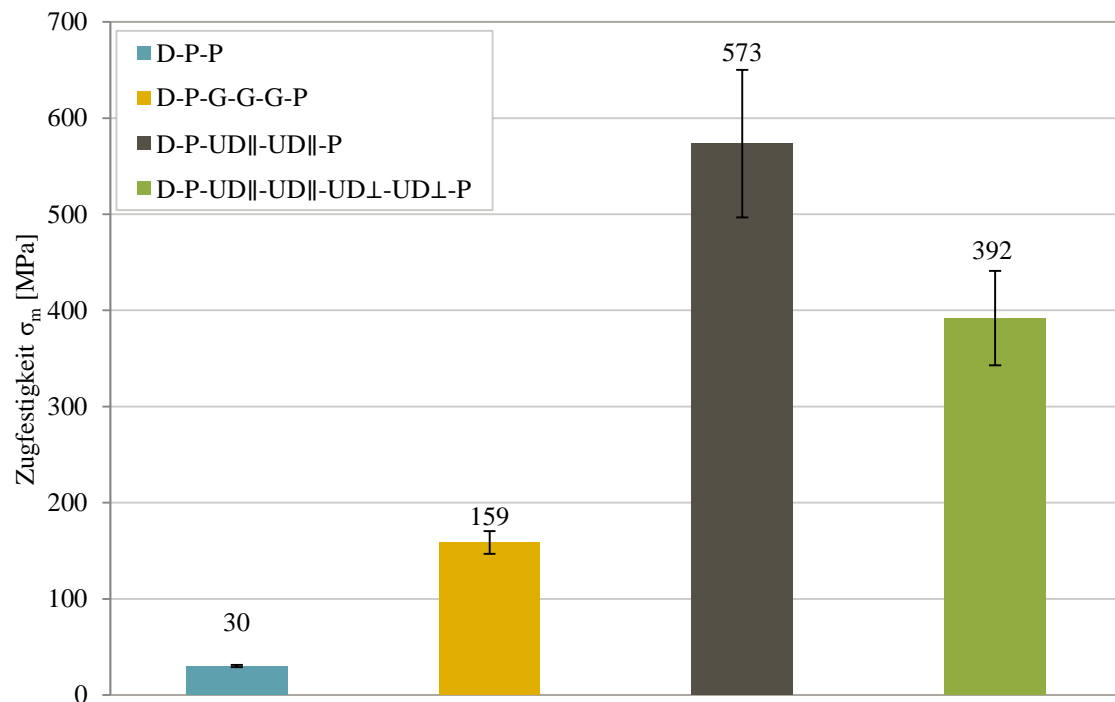


Abbildung 6.52: Zugfestigkeit Compositeproben, getempert

Kohlenstofffasern in Lastrichtung (0°) führen zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit. Je lastgerechter die Fasern liegen, desto höher die Festigkeit. Erstaunlicherweise weist die Probe D-P-P eine geringere Zugfestigkeit auf als die Reinharzprobe. Dies kann verursacht sein durch die unterschiedlichen Probengeometrien bzw. Herstellmethoden oder dadurch, dass die Anbindung zwischen Harz und DACRON®-Filz bzw. Perlon®-Trikotschlauch nur ungenügend ist. Die Probenkörpergeometrie hat Einfluss auf den Kraftfluss während der Messung, der bei unterschiedlichen Geometrien entsprechend andersartig sein kann (z. B. Umlenkung des Kraftflusses an Radien/Kerben). Die Probekörperherstellung (Fräsen bzw. Wasserstrahlschneiden) kann einen Einfluss auf die Kerbfreiheit der Probe haben. Diese ist für die Erreichung der maximal möglichen Zugfestigkeit entscheidend. Eine schlechte Faser-Matrix-Haftung (keine bzw. nicht auf das Harz angepasste Schlichte) führt zu einer ungenügenden Kraftübertragung. Im schlimmsten Fall kann daher die Matrix die Kräfte nicht an die Fasern weiterleiten und versagt frühzeitig. Dabei ist zu berücksichtigen, dass weniger Harzfläche pro Querschnitt bei einer D-P-P Probe im Vergleich zu einer Reinharzprobe zur Verfügung steht. Der tatsächliche Querschnitt der Probe, der zur Festigkeit beiträgt, reduziert sich somit im Verbundwerkstoff. Dabei wird diese Querschnittsabnahme nicht bei der Berechnung der normierten Zugfestigkeitsangabe berücksichtigt.

Ein Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven ist in Abbildung 6.53 dargestellt.

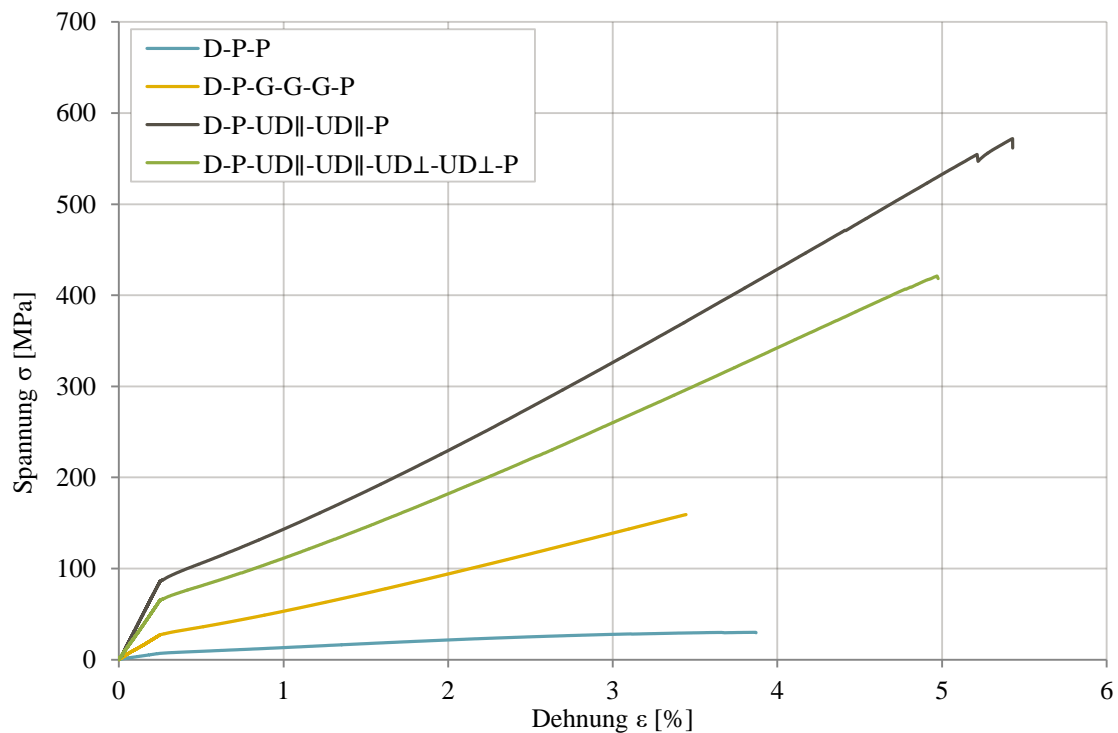


Abbildung 6.53: Spannungs-Dehnungskurven Compositeproben, getempert

Dabei ist bei den Proben bei 0,25 % Dehnung eine Änderung des Moduls zu erkennen. Bei dieser Änderung endet die Messung des E-Moduls und der Ansetzaufnehmer wird entfernt. Im weiteren Verlauf der Messung wird die Verformung der Probe über den Traversenweg gemessen. Ursache für die Änderung der Steigung ist die Zunahme der Prüfgeschwindigkeit von 2 mm/min (E-Modul) auf 5 mm/min. Bei den Reinharzproben ist ebenfalls ein Versatz zu erkennen, der sich jedoch nicht in einer wirklichen Änderung des Moduls, sondern in einer kurzen Spannungsänderung (Zacken) darstellt (siehe Abbildung 6.13). Auch bei der Messung der Reinharzproben ist die Änderung einhergehend mit dem Wechsel von Dehnungssensor auf Traversenmessung. Der Kurvenverlauf der untersuchten Reinharzproben ist somit nicht so stark von der Prüfgeschwindigkeit bzw. Messmethode (Ansetzaufnehmer oder Traversenmessung) abhängig wie bei Faserverbundproben (Vergleich der Steigungsänderung bei unterschiedlichen Prüfgeschwindigkeiten).

Die Probekörper weisen teilweise eine Inhomogenität im Dickenverlauf auf (siehe Kapitel 4.2.1). Dadurch kann die zum Teil hohe Standardabweichung erklärt werden.

Die Bruchflächen sind in Abbildung 6.54 vergleichend dargestellt (Digitalmikroskop VHX-5000, Fa. Keyence). Querfasern sind nur bei der Probe D-P-G-G-G-P deutlich

sichtbar. Die Querfasern der Probe D-P-UD_{||}-UD_{||}-UD_⊥-UD_⊥-P sind durch den Bruch zwischen den 0° und 90° Lagen nicht erkennbar.

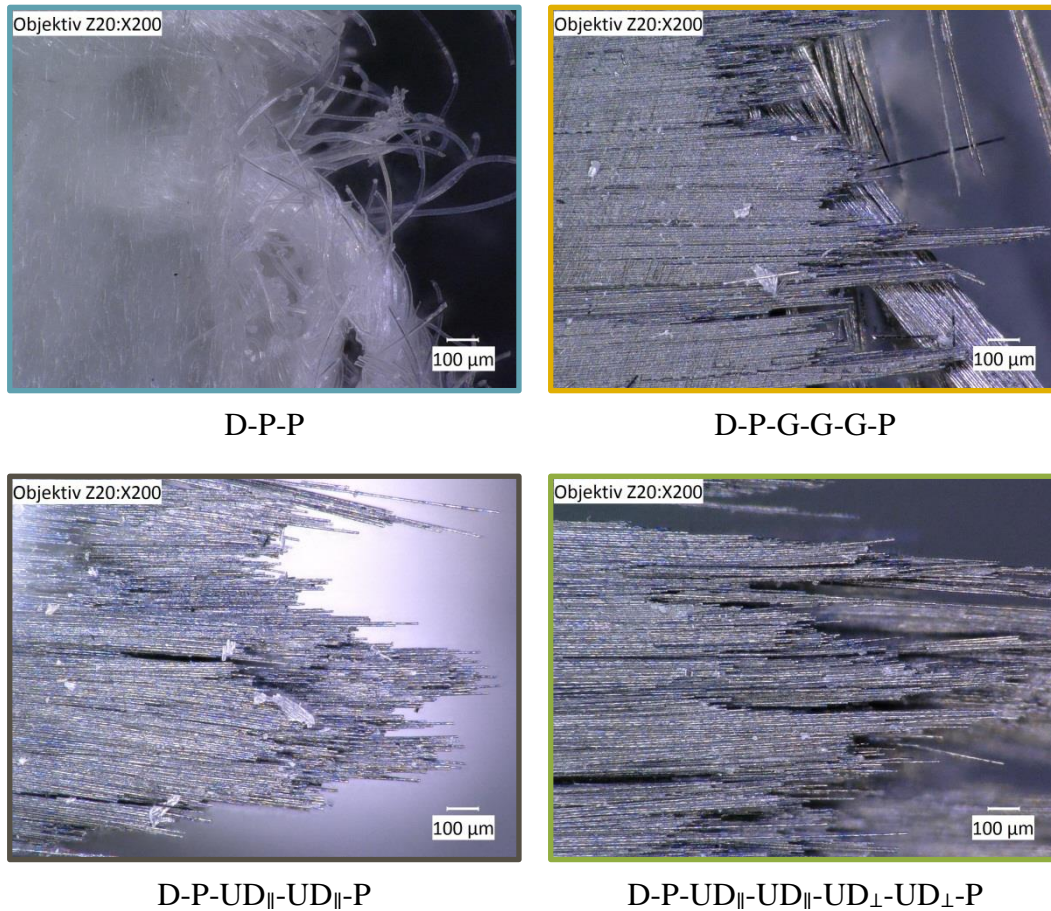


Abbildung 6.54: Mikroskopische Aufnahme der Bruchflächen von Compositeproben (Vergrößerung: x200)

Die Faserhaftung zum Matrixmaterial (Harz) ist, mikroskopisch betrachtet, nicht gut. Die Fasern liegen nach Schädigung ohne eine Umhüllung mit Harz vor. Teilweise sind Bruchstücke vom Harz auf den Fasern erkennbar.

Bei Bauteilprüfungen tritt ein Versagen insbesondere im distalen Bereich auf [40], welcher geringe Zugfestigkeitswerte aufweist. Außerdem sind in diesem Bereich die Kräfte besonders hoch [81]. Es ist daher im zukünftigen Verlauf des Entwicklungsprozesses zu prüfen, inwiefern eine Überprüfung des Lagenaufbaus in diesem Bereich sinnvoll ist.

Neue Erkenntnisse hinsichtlich der werkstoffanalytischen Betrachtung würde auch die Bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrate nach Mode I liefern [117]. Die

Charakterisierung der interlaminaren Schädigung sollte bei weiteren mechanischen Betrachtungen berücksichtigt werden.

6.2.4 Dynamisch-mechanische Analyse

Für die DMA-Messung wird eine dreifache Bestimmung durchgeführt. In Abbildung 6.55 sind die Glasübergangstemperaturen nach Verlustmodul als Mittelwerte inklusive Standardabweichung grafisch aufbereitet.

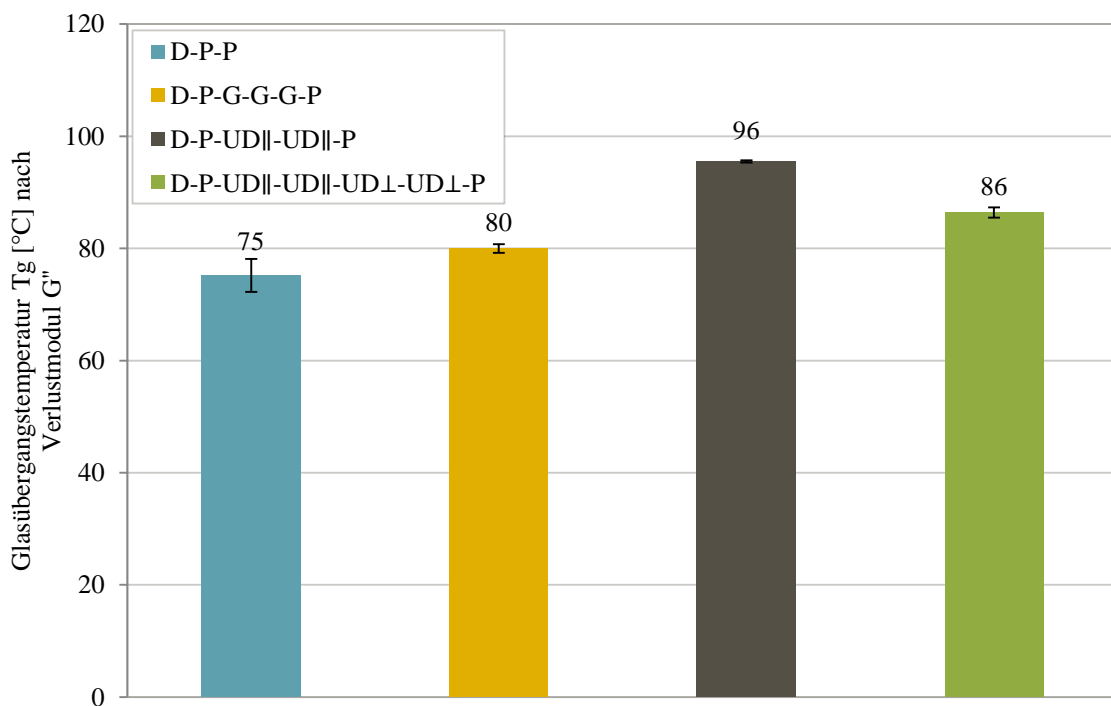


Abbildung 6.55: Glasübergangstemperatur nach Verlustmodul der Compositeproben, getempert

Die Aussage, dass kohlenstofffaserverstärkte Harze einen höheren Glasübergangsbereich haben, lässt sich auch in der Literatur wiederfinden [118]. Dabei spielen die Faserorientierung und der Faservolumengehalt eine entscheidende Rolle. Das reine Harz ohne Fasern hat bei gleicher Initiatorkonzentration (1 %) und gleichen Temperbedingungen (24 h 100 °C) einen Glasübergang von 74 °C nach Verlustmodul (siehe Abbildung 6.17).

Auch für den Verlustfaktor liegt der Glasübergang der faserverstärkten Proben immer über dem der reinen Harzprobe (103 °C). Jedoch sind die Werte, wie in Abbildung 6.56

erkennbar, sehr nah beieinander. Die Streuungen der Messdaten erlauben keine eindeutige Aussage über einen Zusammenhang zwischen Faserorientierung und Glasübergangstemperatur.

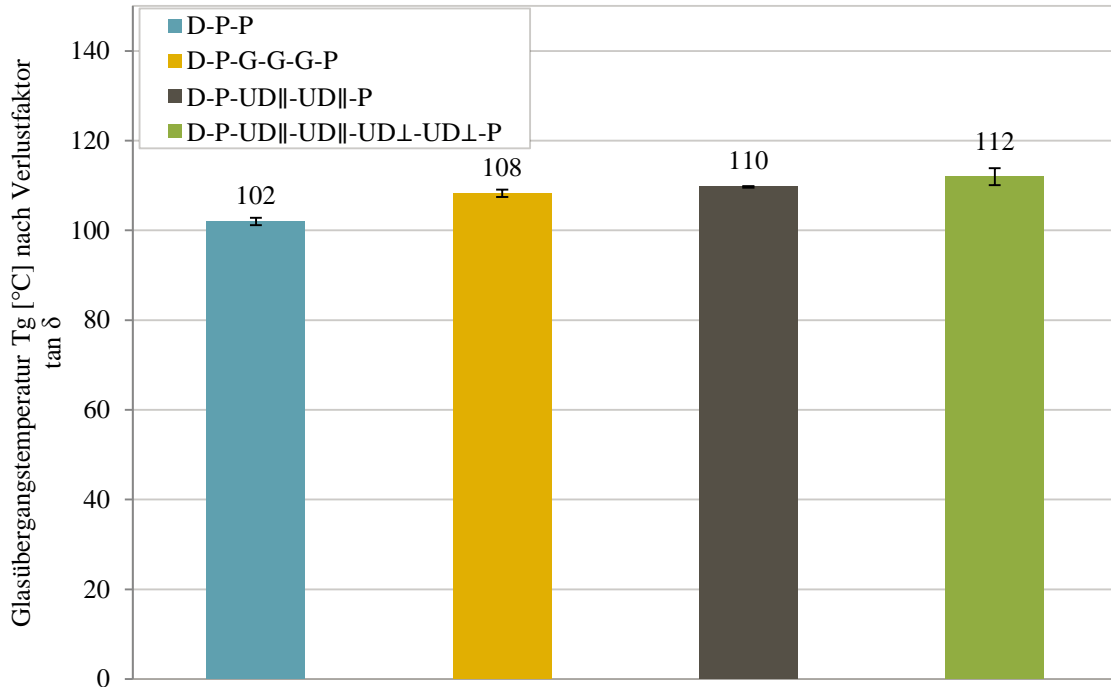
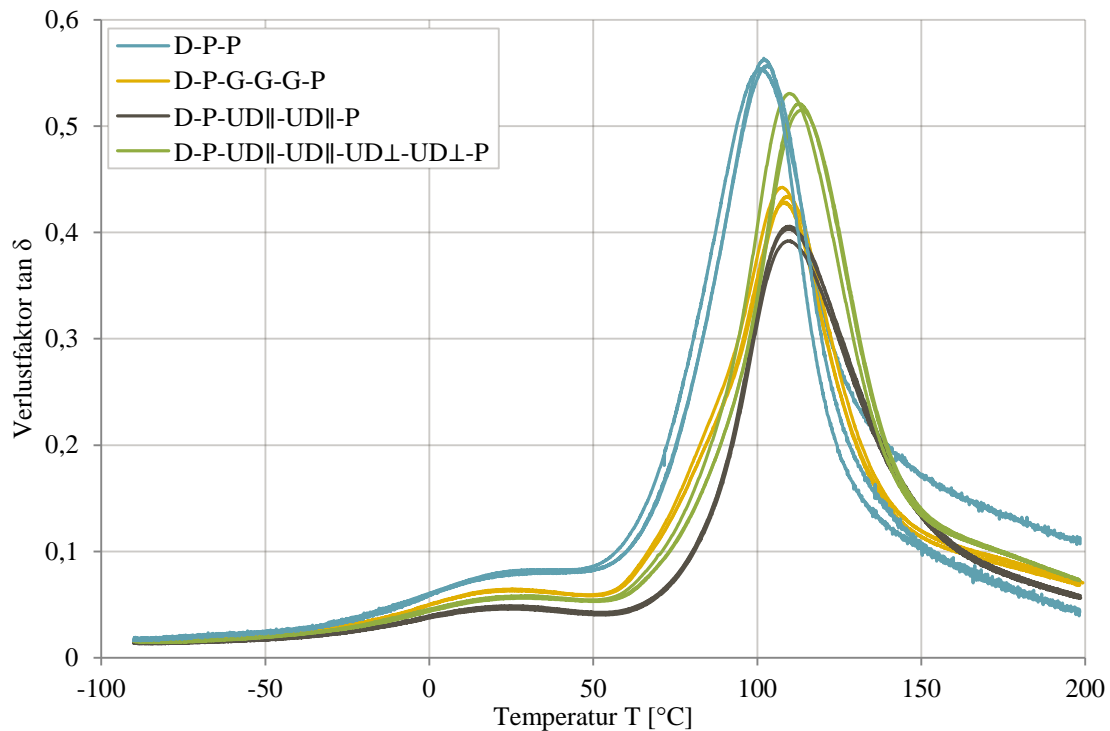


Abbildung 6.56: Glasübergangstemperatur nach Verlustfaktor der Compositeproben, getempert

Werden die Kurvenverläufe des Speicher- und Verlustmoduls der reinen Harze durch das Polymer charakterisiert, haben im Faserverbund die Verstärkungsfasern einen signifikanten Einfluss auf das thermisch-mechanische Verhalten des Werkstoffes. Das Ausmaß des Einflusses ist abhängig von der Faserart, dem Lagenaufbau sowie dem Faservolumenanteil.

Der Verlauf des Verlustfaktors, als Maß für das Verhältnis zwischen Speichermodul und Verlustmodul, ist in Abbildung 6.57 dargestellt. Wird das Dämpfungsverhalten durch den Verlustfaktor beschrieben, so kann festgestellt werden, dass Fasern in Prüfrichtung (D-P-UD||-UD||-P) zu einer geringeren mechanischen Dämpfung führen.


 Abbildung 6.57: Verlustfaktor $\tan \delta$ Compositeproben, getempert

Der Speichermodulverlauf, in Abbildung 6.58 dargestellt, zeigt für D-P-UD||-UD||-P einen steilen Abfall. Die Speichermodulwerte sind gemäß den mechanischen Kennwerten bei diesen Proben am größten. Die Fasern liegen lastorientiert. Im Vergleich zu Reinharzprobekörpern ohne Fasern liegen die Werte der Speichermodule höher. Da der Abfall des Speichermoduls durch das Erweichen der Matrix bestimmt wird, ist auch im Faserverbund ein Abfall des Moduls im Bereich des Glasübergangs erkennbar.

Ein Anstieg des Speichermoduls nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur ist für keine der untersuchten faserverstärkten Proben erkennbar. Analog zu den getemperten Reinharzproben kann daher auch bei den getemperten, faserverstärkten Probekörpern von einer vollständigen Aushärtung gesprochen werden.

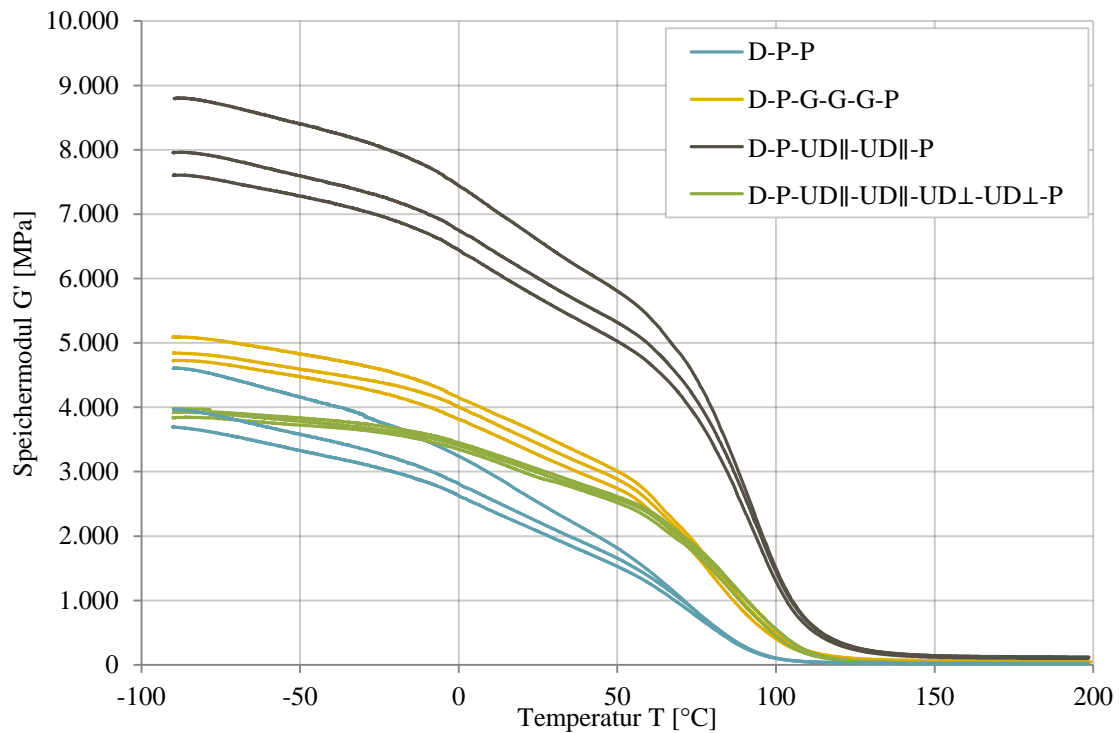
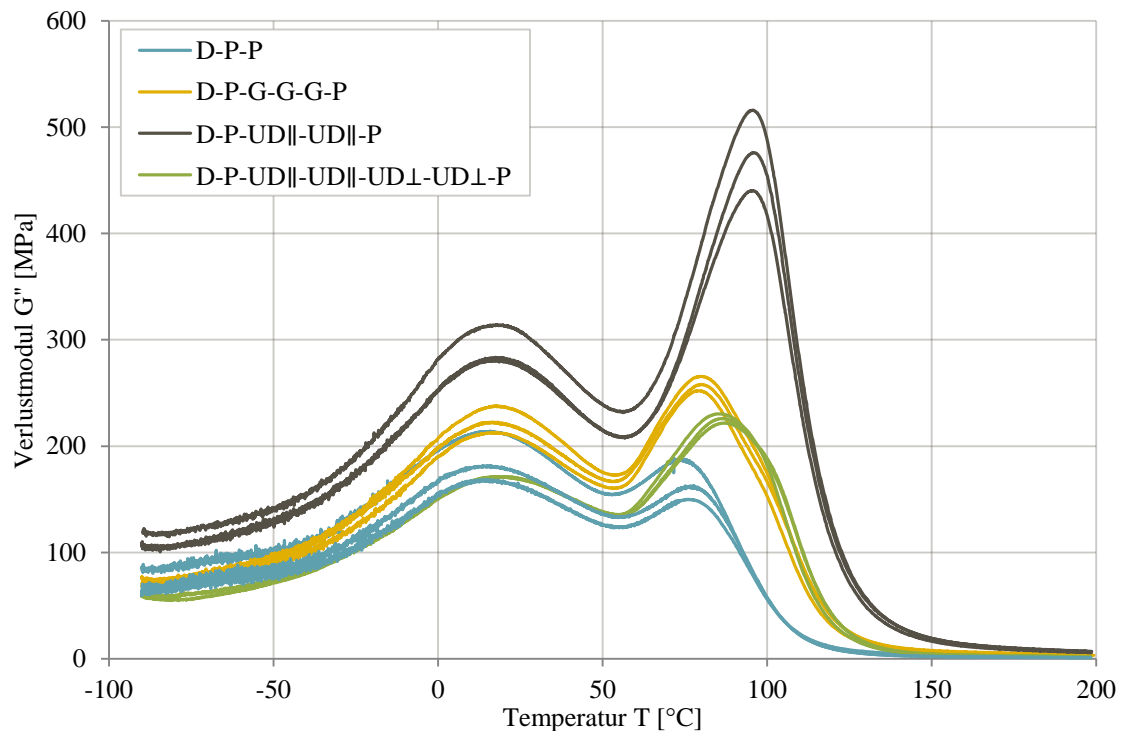


Abbildung 6.58: Speichermodul G' Compositeproben, getempert

Der Verlustmodul in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 6.59 dargestellt. Analog zu den Reinharzmessungen (Abbildung 6.20) weisen die Kurvenverläufe ein lokales Maxima vor dem Glasübergang auf. Gut zu erkennen ist, dass die Probe D-P-UD||-UD||-P ebenfalls die größten Modulwerte aufweist.


 Abbildung 6.59: Verlustmodul G'' Compositeproben, getempert

Die Speicher- und Verlustmodulverläufe der D-P-P Proben zu D-P-UD_{||}-UD_{||}-P Proben sind eindeutig. Die unidirektionale Faserverstärkung führt zu höheren Speichermodulen und Verlustmodulen. Dies entspricht auch dem Trend der mechanischen Werte aus Kapitel 6.2.3.

Für die Verstärkungen D-P-G-G-G-P und D-P-UD_{||}-UD_{||}-UD_⊥-UD_⊥-P wechselt der Trend der Module im Glasübergangsbereich:

- $T \ll T_g$: D-P-UD_{||}-UD_{||}-UD_⊥-UD_⊥-P < D-P-G-G-G-P
- $T > T_g$: D-P-G-G-G-P < D-P-UD_{||}-UD_{||}-UD_⊥-UD_⊥-P
- $T \gg T_g$: D-P-UD_{||}-UD_{||}-UD_⊥-UD_⊥-P < D-P-G-G-G-P

Für die mechanischen Werte aus Kapitel 6.2.3, gemessen bei $T \ll T_g$, gilt D-P-G-G-G-P < D-P-UD_{||}-UD_{||}-UD_⊥-UD_⊥-P. Zu unterscheiden ist die Belastungsart der beiden Prüfmethoden: die mechanischen Werte aus Kapitel 6.2.3 stammen aus einer rein statischen Zugbelastung. Die mittels DMA ermittelten Werte stammen aus einem dynamischen Biegeversuch.

6.2.5 Interlaminare Scherfestigkeit

Für die ILS-Messung werden der Mittelwert und die Standardabweichung aus zehn Messungen berechnet (bei dem Lagenaufbau D-P-P liegen nur 7 Probekörper vor). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.60 grafisch aufbereitet. Alle Probekörper weisen nicht schubbedingtes Versagen auf.

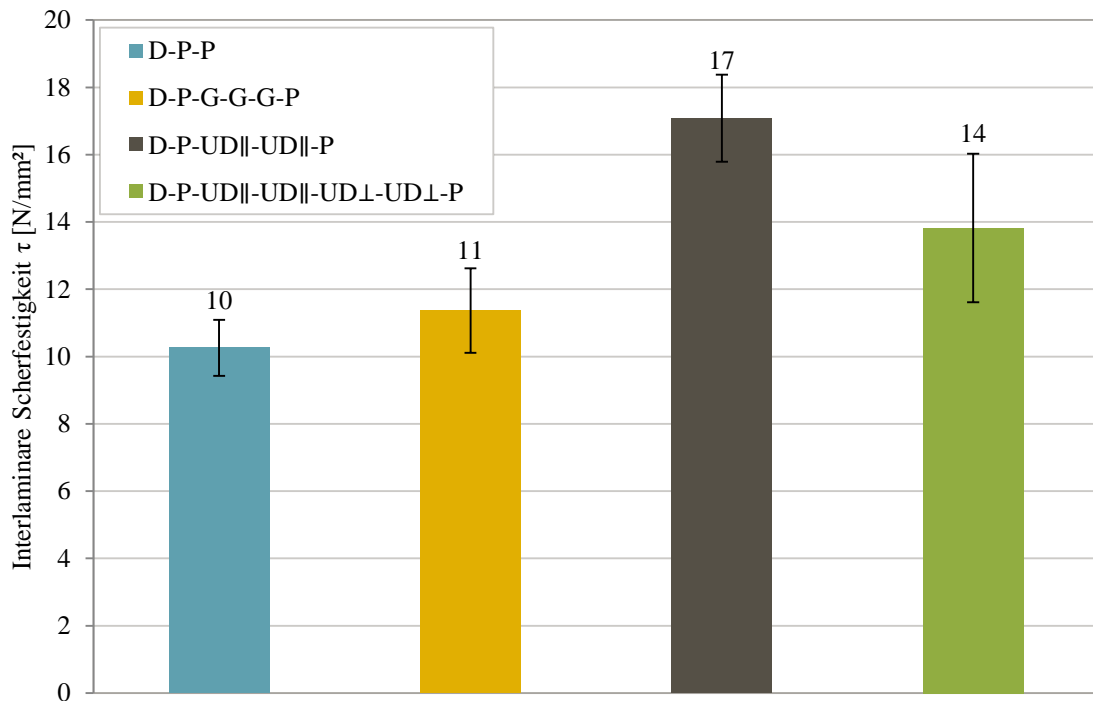


Abbildung 6.60: Interlaminare Scherfestigkeit Compositeproben, getempert

Getestet wird, gemäß Abbildung 6.61 so, dass die unteren Auflager die DACRON®-seite berühren. Dadurch ergibt sich im Bereich der oberen Lagen (Kohlenstofffasern und Perlon®) eine Druckspannung und im unteren Bereich (DACRON® und Perlon® sowie gegebenenfalls erste Lagen Kohlenstofffasern) eine Zugspannung.

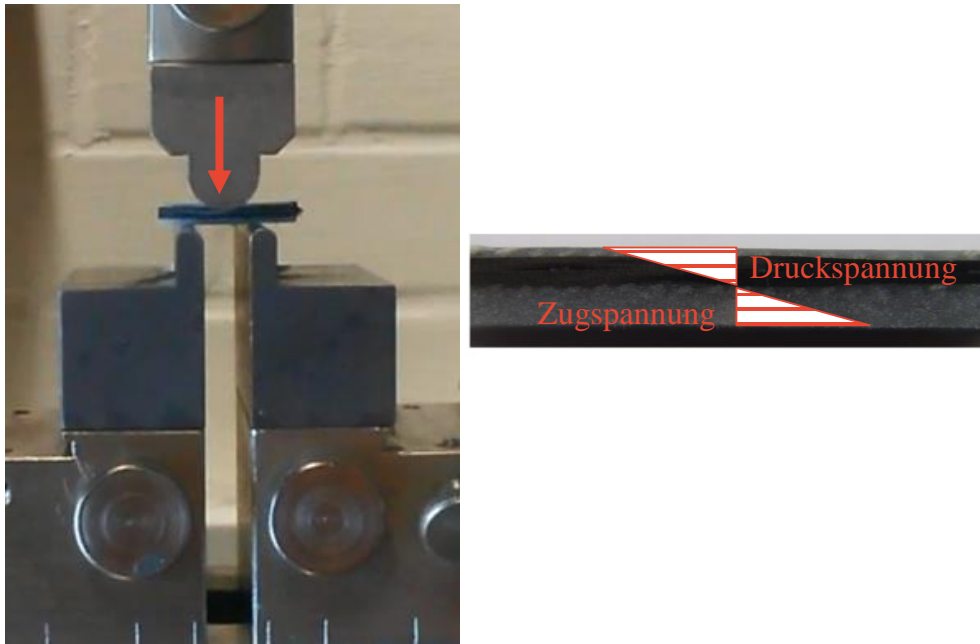


Abbildung 6.61: Versuchsanordnung interlaminare Scherfestigkeit

Die unteren Lagen (D-P) versagen durch die Zugbeanspruchung, ehe es zu einer laminaren Scherung kommt. Für die Bestimmung der interlaminaren Scherfestigkeit nach der gewählten Methode sollten daher die D-P Lagen nicht laminiert werden, um ein Versagen in der neutralen Faser zu provozieren.

Wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben, ist die Haftung zwischen Fasern und Matrixmaterial nicht sehr gut.

6.3 Bewertung der Materialcharakterisierung

Als Bewertungsgrundlage werden die Standardharzsysteme Orthocryl[®] Laminierharz und Araldit[®]-Gießharz herangezogen. Für die Ermittlung der rheologischen Eigenschaften werden thermoplastische Systeme als Referenz gewählt. Durch einen Vergleich der Daten soll die Hypothese, durch die Charakterisierung lassen sich Anforderungen überprüfen und bewerten, bestätigt werden.

Die Minimal- und Optimalwerte sind in Tabelle 6.8 dargestellt. Eine Gewichtung der Eigenschaften erfolgt nach Muss (Faktor 3), Soll (Faktor 2) und Kann (Faktor 1) Eigenschaften.

Tabelle 6.8: Bewertung der AP 15.01-Systeme, ungetempert

	Minimal		Optimal		Faktor
a_{cU} [kJ/m ²]	> 13	Orthocryl [®] Laminierharz	> 71	Araldit [®] - Gießharz	2
σ_M [MPa]	> 48	Orthocryl [®] Laminierharz	> 57	Araldit [®] - Gießharz	2
E-Modul [MPa]	> 2.289	Orthocryl [®] Laminierharz	> 2.802	Araldit [®] - Gießharz	2
T_g [°C]	> 80	Anwendung	> 94	Orthocryl [®] - Laminierharz	2
η [mPa·s]	< 916	Orthocryl [®] Laminierharz	verfahrensabhängig		2
$ \eta^* $ [Pa·s] bei 185 °C	< 1.200	PA 12	nicht definiert		3
max. ΔE	< 3	gering	< 1	nicht wahrnehmbar	2
Opazität	< 14	Araldit [®] - Gießharz	< 13	Orthocryl [®] Laminierharz	1
Wachstumshemmung [%]	< 30	Norm	< 14	Araldit [®] - Gießharz	3

Die Verteilung der Bewertungspunkte erfolgt nach Erfüllung des Minimal- bzw. Optimalwertes:

- 0 Bewertungspunkte, wenn die Eigenschaft kleiner als der Minimalwert ist
- 1 Bewertungspunkt, wenn die Eigenschaft gleich/größer als der Minimalwert ist
- 2 Bewertungspunkte, wenn die Eigenschaft gleich/größer als der Optimalwert ist.

Die Bewertung der Materialcharakterisierung erfolgt durch Multiplikation des Faktors einer Eigenschaft mit dem jeweiligen Bewertungspunkt. Anschließend werden die jeweiligen Bewertungspunkte der einzelnen Eigenschaften summiert.

$$\text{Gesamtbewertung} = \sum (\text{Bewertungspunkt} \cdot \text{Faktor}) \quad (6.4)$$

Dadurch ergeben sich die in der Tabelle 6.9 genannten Gesamtbewertungen.

Tabelle 6.9: Bewertung Materialcharakterisierung Reinharzsysteme

	Araldit®- Gießharz	PI84	PI99	PI116	PI130	PI134	PI137	Orthocryl® Laminierharz
Gesamt- bewertung	23	17	18	19	19	19	16	23

Als Neuentwicklungen erfüllen die Systeme PI116, PI130 und PI134 die Anforderungen am stärksten. Dennoch können auch die Neuentwicklungen nicht die minimale Anforderung der Umformung erfüllen. Die Standardsysteme, Araldit®-Gießharz und Orthocryl® Laminierharz, konnten höher bewertet werden. Ursache hierfür ist, dass diese Systeme in vielen Anforderungen als Referenz (Minimal- bzw. Optimalwerte, siehe Tabelle 6.8) verwendet werden.

Der hohe Entwicklungsbedarf lässt sich auch erkennen, wenn die Materialcharakterisierung in einem Netzdiagramm dargestellt wird. Abbildung 6.62 gibt den Erfüllungsgrad der Neuentwicklungen und Standardsysteme gegenüber den geforderten Minimalanforderungen (100 %) wieder. Insbesondere die Umformviskositäten liegen bei allen Harzen nicht in der geforderten Größenordnung.

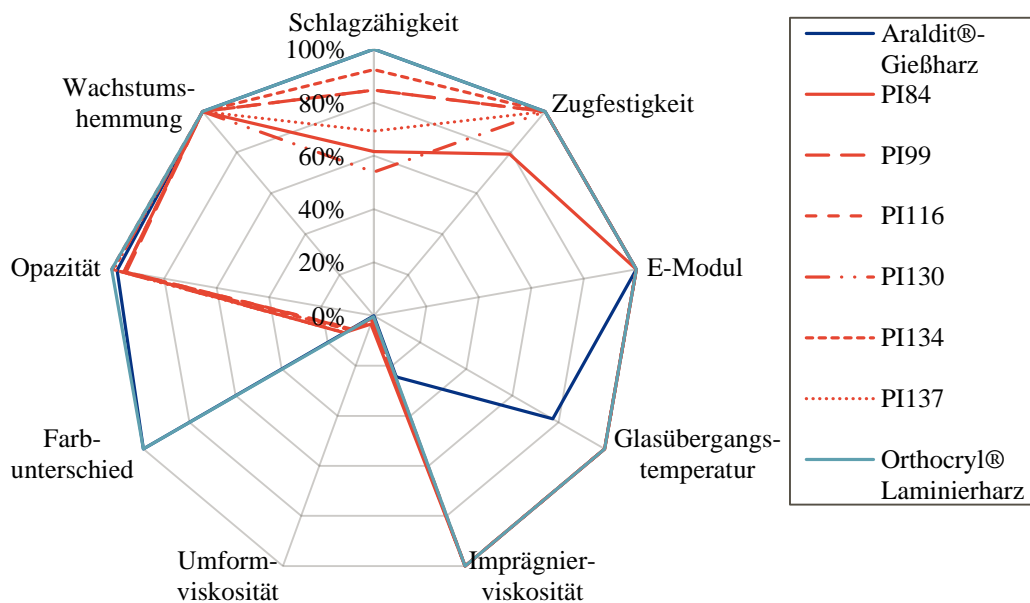


Abbildung 6.62: Zusammenfassung Materialcharakterisierung Neuentwicklungen

Das Projektziel, die Erhöhung des Tragekomforts von Prothesenschäften (Umformviskosität), konnte durch die untersuchten Neuentwicklungen nicht erreicht werden. Außerdem ist eine große Differenz zur geforderten Farbe zu erkennen. Weitere Entwicklungen sollten sich schwerpunktmäßig auf diese Anforderungen konzentrieren. Eine Möglichkeit ist die Eingangsprüfung neuer Muster hinsichtlich ihrer Umformviskosität und Farbe. Dadurch können mit wenig Aufwand sehr schnell erste Bewertungen durchgeführt werden. Um die Effizienz noch weiter zu erhöhen, würden anschließend nur Muster mit ausreichender Umformviskosität und Farbe weiter untersucht werden. Prinzipiell besteht bei allen Entwicklungen die Möglichkeit, fokussiert Erstprüfungen an Eigenschaften durchzuführen, die sich als notwendig, aber schwierig zu erreichen darstellen. Die beschriebene Vorgehensweise kann generalisiert dargestellt in Abbildung 6.63 nachvollzogen werden.

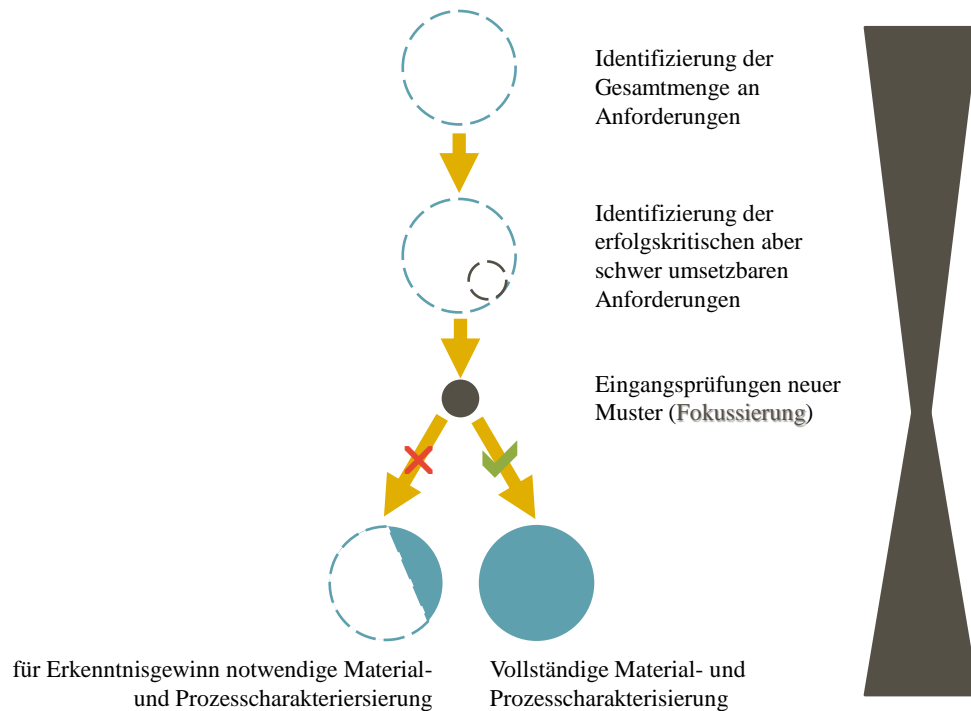


Abbildung 6.63: Vorschlag einer fokussierten ressourcensparenden Vorgehensweise

Da eine starke Abweichung zwischen Projektplanung und dem Ablauf zu erkennen ist, sind folgende weitere Vorgehensweisen in Erwägung zu ziehen:

- Projektunterbrechung/Ruhephase/Projektverschiebung
- Projektneustart mit geänderten Anforderungen
- Projektabbruch

Alle untersuchten Neuentwicklungen (AP 15.01-Systeme) können nicht die minimalen Anforderungen an die Umformviskosität erfüllen.

Zukünftige Entwicklungen sollten insbesondere auf eine Reduzierung der Umformviskosität untersucht werden.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

7.1 Neuartige Polymersysteme

Die Ergebnisse der betrachteten neuartigen Polymersysteme AP 15.01 von Evonik zeigen, dass ein weiterer Entwicklungsbedarf besteht. Das Leistungspotenzial dieser Materialien ist bisher noch nicht ausgeschöpft.

Weitere Entwicklungen zur Erfüllung der Anforderungen können in zwei Richtungen betrieben werden:

- im Bereich reversibel vernetzter Harze (AP 15.01-Systeme)
- durch die Verwendung einer unvernetzten, thermoplastischen Matrix.

Für die weitere Verbesserung der AP 15.01-Systeme sollte eine detaillierte Polymercharakterisierung erfolgen. In diesem Zusammenhang könnten Untersuchungen hinsichtlich Polymerisationsgrad und Vernetzungsdichte hilfreiche Erkenntnisse liefern. Dabei sollte möglichst zwischen dem Anteil reversibler und irreversibler Vernetzungen unterschieden werden. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Betrachtung der Löslichkeit eines Systems sehr gut genutzt werden kann, um eine Aussage über Vernetzungen zu treffen. Bei reversibel vernetzten Systemen sollte sich das Polymer oberhalb der Öffnungstemperatur der Retro-Diels-Alder Reaktion vollständig lösen.

Als unvernetztes, thermoplastisches System kann beispielsweise auf ein reaktives Acrylat-System verwiesen werden. Dabei werden Monomere (Methylmethacrylat), ein Initiator (z. B. BPO) und ein Beschleuniger (z. B. tertiärer Aminobeschleuniger wie N,N-Dimethylanilin [119]) benötigt. Erste Untersuchungen zeigen eine Umformviskosität von 23.800 Pa·s.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Entwicklungsbedarf für neuartige Materialien der prothetischen Schafttechnologie nachgewiesen. Die daraus definierten Kenngrößen und Prüfmethode können für Materialcharakterisierungen verwendet werden. Ein

systematischer Abgleich der Anforderungen und Messergebnisse zeigte, dass ein weiterer Entwicklungsbedarf besteht. Die verwendete Methodik ist jedoch allgemeingültig und kann als Basis für zielbewusste Entwicklungsprozesse genutzt werden.

Forschungslücken sind weiterhin bei der Definition eines geeigneten Lagenaufbaus zur Herstellung eines Vorformlings vorhanden. Die vorliegende Arbeit liefert dazu erste Ansätze, die weiter verfolgt werden sollten.

Für die Herstellung eines faserverstärkten Vorformlings zur Herstellung eines prothetischen Schaftes ist weiterhin ein hoher Entwicklungsbedarf notwendig. Insbesondere die Viskosität während der Erwärmung ist höher als bei Thermoplastschmelzen und daher ungenügend.

7.2 Bestehende Standardsysteme

Die Standardsysteme Araldit[®]-Gießharz und Orthocryl[®] Laminierharz sind hinsichtlich einzelner Teileigenschaften charakterisiert. Diese Charakterisierung kann für zukünftige Entwicklungen als Grundlage genutzt werden. Dabei können die gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse als Referenzwerte genutzt werden.

Für das Orthocryl[®] Laminierharzsystem wurden der Einfluss der Initiatorkonzentration bzw. Temperung auf verschiedene Materialeigenschaften bestimmt. Dabei handelt es sich um die Wirkung des Restinitiators im Harzsystem. Die Zusammenhänge können in Abbildung 7.1 nachvollzogen werden.

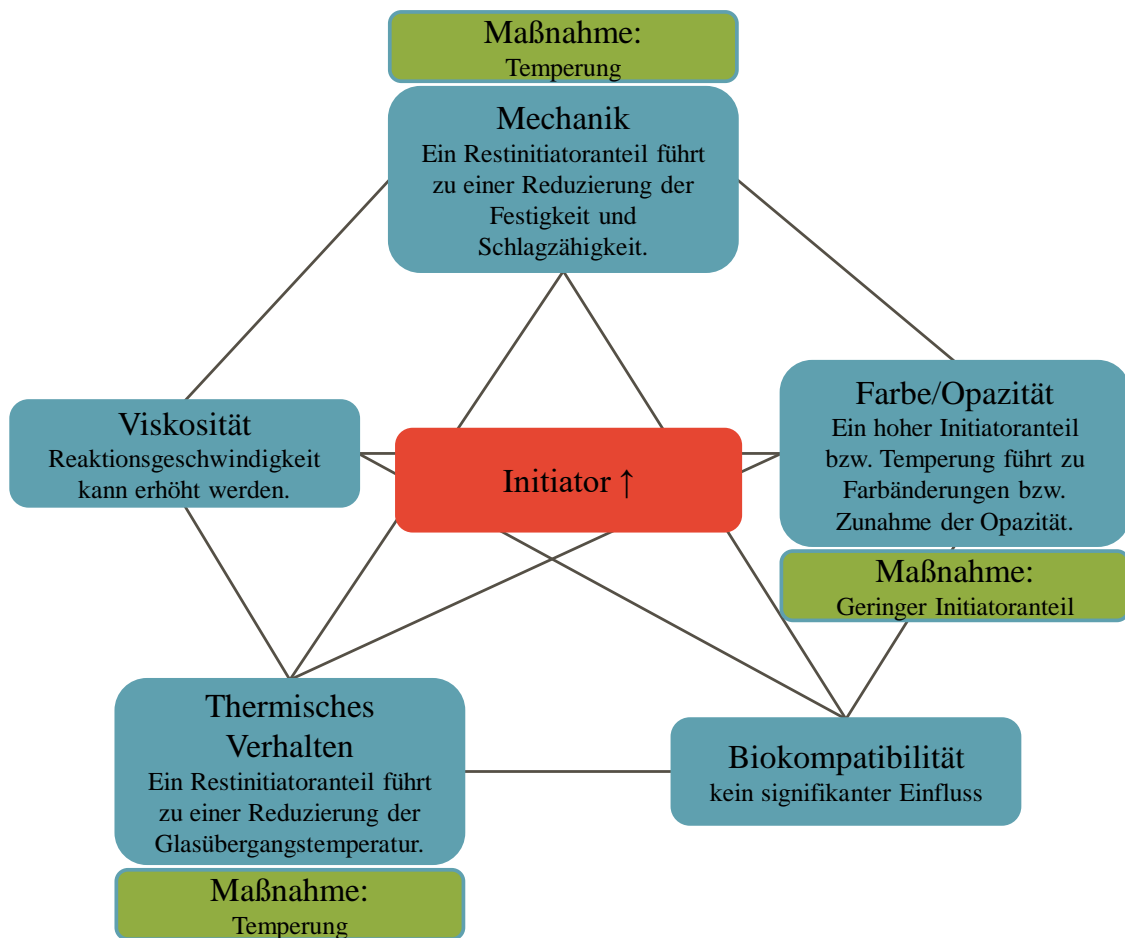


Abbildung 7.1: Korrelationen des Initiatoranteils zu verschiedenen Materialkenngrößen

Das Verständnis der Zusammenhänge ist insbesondere durch die hohen Toleranzen beim Hersteller (Orthopädietechniker) notwendig. Das Wissen um die Zusammenhänge ist für die Qualität des späteren Produktes wichtig.

Die Relevanz dieses Themas kann durch eine Untersuchung der verwendeten Initiatorkonzentrationen im Endprodukt bewertet werden. Mögliche Konsequenzen könnten die Entwicklung von Dosierhilfen sein. Beispiele für solche Dosierhilfen sind 2-Komponenten-Kartuschensysteme oder verkapselte Initiator Mengen.

Prinzipiell ist jedoch zu sagen, dass das untersuchte Orthocryl® Laminierharz ein fehlertolerierendes System ist.

Eine besonders geeignete Maßnahme zur Verbesserung des mechanischen und thermischen Verhaltens ist die Durchführung einer Temperung nach Produktherstellung. Insbesondere bei Verwendung hoher Initiatorkonzentrationen, lassen sich dadurch die mechanischen und thermischen Eigenschaften verbessern.

Weitere Entwicklungen könnten außerdem im Bereich der Haftung der Fasern zum Orthocryl[®] Laminierharzsystem stattfinden, speziell angepasste Schichten für Acrylharze wären hierbei ein interessanter Entwicklungsansatz.

Zwei verschiedene Standardharzsysteme konnten hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert werden. Das Orthocryl[®] Laminierharz kann hinsichtlich seiner fehlerfreien Anwendung (Dosierhilfen), der optimalen Ausnutzung des Materialpotenzials (Temperung) sowie hinsichtlich seiner Haftung zu Fasern verbessert werden.

8 Literaturverzeichnis

1. CIEPLIK, G. und P. CIEPLIK. *Medizinische Fachwörter. Lexikon für Ausbildung und Beruf*. Düsseldorf: Cornelsen Verlag Schwann-Girardet, 1991. ISBN 3-464-45140-2.
2. NIELSEN, C.C. A Survey of Amputees: Functional Level and Life Satisfaction, Information Needs, and the Prosthetist's Role. *Journal of Prosthetics and Orthotics*, 1991, **3**(3), 125-129.
3. RAICHLE, K.A., M.A. HANLEY, I. MOLTON, N.J. KADEL, K. CAMPBELL, E. PHELPS, D. EHDE und D.G. SMITH. Prosthesis use in persons with lower- and upper-limb amputation. *J Rehabil Res Dev.*, 2008, **45**(7), 961-972.
4. NÄDER, M. und H.G. NÄDER. *Otto-Bock-Prothesen-Kompendium. Prothesen für die unteren Extremitäten*. 3. Auflage. Berlin: Schiele und Schön, 2000. ISBN 3-7949-0665-9.
5. BAUMGARTNER, R. und P. BOTTA. *Amputation und Prothesenversorgung*. 3. Auflage. Stuttgart, New York: Thieme, 2008. ISBN 9783131361530.
6. MCCLELLAN, B.P., S. KAPP und M. STILLS. The Application of Ionomer Resins in Definitive Below Knee Prostheses: A Limited Study. *Clinical Prosthetics & Orthotics*, 1984, **8**(3), 18-21.
7. WISE, D.L., D.J. TRANTOLO, D.E. ALTOBELLI, M.J. YASZEMSKI und J.D. GRESSER, Hg. *Human Biomaterials Applications*. Totowa, New Jersey: Humana Press, 1996. ISBN ISBN-10: 0896033376.
8. ZIEGLER-GRAHAM, K., E.J. MACKENZIE, P.L. EPHRAIM, T.G. TRAVISON und R. BROOKMEYER. Estimating the Prevalence of Limb Loss in the United States: 2005 to 2050. *Arch Phys Med Rehabil*, 2008, **89**, 422-429.

9. PASSEL, J.S. und D. COHN. *U.S. Population Projections: 2005-2050*. Washington, 2005.
10. DILLINGHAM, T.R., L.E. PEZZIN und E.J. MACKENZIE. Limb Amputation and Limb Deficiency: Epidemiology and Recent Trends in the United States. *Southern Medical Journal*, 2002, **95**(8), 875-883.
11. MOKDAD, A.H., E.S. FORD, B.A. BOWMAN, D.E. NELSON, M.M. ENGELGAU, F. VINICOR und J.S. MARKS. Diabetes Trends in the U.S.: 1990-1998. *Diabetes Care*, 2000, **23**(9), 1278-1283.
12. NARAYAN, K.M.V., J.P. BOYLE, L.S. GEISS, J.B. SAADDINE und T.J. THOMPSON. Impact of Recent Increase in Incidence on Future Diabetes Burden. *Diabetes Care*, 2006, **29**(9), 2114-2116.
13. HÄRING, H.-U., B. GALLWITZ, D. MÜLLER-WIELAND und K.-H. USADEL. *Diabetologie in Klinik und Praxis*. 6. Aufl. s.l: Georg Thieme Verlag KG, 2011. ISBN 9783131576361.
14. BERRY, D.A. Composite Materials for Orthotics and Prosthetics. *Orthotics and Prosthetics*, 1987, **40**(4), 33-43.
15. SCHÜRMAN, H. *Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005. ISBN 3-540-40283-7.
16. ZIEGMANN, G., M. WEINMANN und D. MEINERS. Faserverbundsysteme für den Leichtbau. Trendbericht (Teil 1). *Kunststoffe*, 2014, **104**(2), 26-29.
17. PAETZ, B. und H.-E. HOFFART, Hg. *Chirurgie für Pflegeberufe*. 22., völlig neu bearb. Aufl. Stuttgart: Thieme, 2013. Krankheitslehre. ISBN 3131520620.
18. FLEMMING, M., G. ZIEGMANN und S. ROTH. *Faserverbundbauweisen. Halbzeuge und Bauweisen*. Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hongkong, London, Mailand, Paris, Santa Clara, Singapur, Tokio: Springer, 1996. ISBN 3-540-60616-5.
19. DOMININGHAUS, H. *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 4., überarb. Aufl. Düsseldorf: VDI-Verl, 1992. ISBN 978-3184011864.
20. STREIFENEDER ORTHO PRODUCTION GMBH. *Materialien und Werkstattbedarf*, 2013.

21. UNIPROX. *Produktkatalog. Prothesenpassteile, Orthesen und Materialien gültig ab Januar 2013.*
22. FABTECH SYSTEMS. *Catalog*, 2013.
23. BILLIET, S., K. DE BRUYCKER, F. DRIESSEN, H. GOOSSENS, V. VAN SPEYBROECK, J.M. WINNE und F.E. DU PREZ. Triazolinediones enable ultrafast and reversible click chemistry for the design of dynamic polymer systems [online]. *Nature Chemistry*, 2014, **6**(9), 815-821.
24. WEIZMAN, H., C. NIELSEN, O.S. WEIZMAN und S. NEMAT-NASSER. Synthesis of a Self-Healing Polymer Based on Reversible Diels-Alder Reaction: An Advanced Undergraduate Laboratory at the Interface of Organic Chemistry and Materials Science. *Journal of Chemical Education*, 2011, **88**(8), 1137-1140.
25. OEHLENSCHLAEGER, K.K., J.O. MUELLER, J. BRANDT, S. HILF, A. LEDERER, M. WILHELM, R. GRAF, M.L. COOTE, F.G. SCHMIDT und C. BARNER-KOWOLLIK. Adaptable Hetero Diels-Alder Networks for Fast Self-Healing under Mild Conditions [online]. *Advanced Materials*, 2014, **26**(21), 3561-3566.
26. INHESTERN, M. *Thermisch reversibel vernetzte Polymermatrices für neuartige Faserverbund-Werkstoffe*. Dissertation. Duisburg-Essen, 2016.
27. COOMBES, A.G.A. und C.D. GREENWOOD. Memory plastics for prosthetic and orthotic applications. *Prosthetics and Orthotics International*, 1988, **12**, 143-151.
28. OTTO BOCK HEALTHCARE GMBH. Sicherheitsdatenblatt. 617H19 - Orthocryl[®]-Laminierharz 80:20, 23. Mai. 2014.
29. EVONIK. EG-Sicherheitsdatenblatt. DEGAPLAST[®] Laminierharz 80:20, 2008.
30. BITTMANN, E. Reaktivsysteme und FVK. *Kunststoffe*, 2013, **103**(10), 136-140.
31. CYCLICS CORPORATION. *Product-Corporate Overview-June 2008*, 2013.
32. ARKEMA FRANCE. Composite material via in-situ polymerization of thermoplastic (meth) acrylic resins and its use. Erfinder: P. GERARD, M. GLOTIN UND G. HOCHSTETTER. Anmeldung: 19. Oktober 2012. WO 2013/056845 A2.
33. KARATZIAS, C. Innovativ, wirtschaftlich, umweltfreundlich. *Kunststoffe*, 2013, **103**(6), 81-84.

34. ARKEMA. *ELIUM[®] RT-300. Technical Datasheet*, März 2014.
35. DAVIES, R.M., R.B. LAWRENCE, P.E. ROUTLEDGE und W. KNOX. The Rapidform process for automated thermoplastic socket production. *Prosthetics and Orthotics International*, 1985, **9**, 27-30.
36. Procédé de fabrication d'un manchon souple pour prothèse ou orthèse et ébauche utilisée dans ce procédé. Erfinder: V. DROUIN UND O. PIERRON. Anmeldung: 19. Oktober 2000. EP1093778 B1.
37. PROTEOR HANDICAP TECHNOLOGIE. Thermoformungskegel 1S400/401/402 für Ober- und Unterschenkel Liner.
38. WULFHORST, B. *Textile Fertigungsverfahren. Eine Einführung*. München Wien: Hanser, 1998. ISBN 3-446-19187-9.
39. SPRENGER, K.-H. FVW - Eine Werkstoffklasse mit vielen Gesichtern. In: W.J. BARTZ und E. WIPPLER, Hg. *Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix*. Renningen-Malmsheim: expert verlag, 1997, S. 28-43. ISBN 3-8169-1390-3.
40. GERSCHUTZ, M.J., M.L. HAYNES, D. NIXON und J.M. COLVIN. Strength evaluation of prosthetic check sockets, copolymer sockets, and definitive laminated sockets. *Journal of Rehabilitation Research & Development*, 2012, **49**(3), 405-426.
41. ZIEGMANN, G. Mehr Leistung, geringeres Gewicht. Verstärkungsfasern. *Kunststoffe*, 2007, **97**(4), 106-115.
42. AMERICAN PROSTHETIC COMPONENTS. *Product Catalog*.
43. BREUER, U. und M. OSTGATHE. Halbzeug- und Bauteilherstellung - Umformverfahren. In: W.J. BARTZ und E. WIPPLER, Hg. *Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix*. Renningen-Malmsheim: expert verlag, 1997, S. 106-131. ISBN 3-8169-1390-3.
44. Thermoplastic composite reinforcement and method for orthotic, prosthetic and other devices. Erfinder: G. BEDARD. Anmeldung: 3. Januar 1992. US5312669A1.
45. Direct contact moldable low temperature thermoplastic prosthetic devices and method of making same. Erfinder: D. D. COPPENS, D.J. KIRK UND E.C. JOHNSON. Anmeldung: 19. März 2008. WO2008116025A2.

46. Formkörper, insbesondere für orthopädische Zwecke, Verfahren zu seiner Herstellung, Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und Verwendung des Formkörpers. Erfinder: G. HECKEL. Anmeldung: 13. Mai 1994. EP0625342B1.
47. BÖRGER, H. Optimale Produkte aus thermoplastischen HL-FVK. In: W.J. BARTZ und E. WIPPLER, Hg. *Faserverbundwerkstoffe mit thermoplastischer Matrix*. Renningen-Malmsheim: expert verlag, 1997, S. 161-167. ISBN 3-8169-1390-3.
48. EXACT PLASTICS. Arbeitsanleitung EASYPREG. Verarbeitungsleitfaden für den Einsatz in der Orthopädietechnik und Orthopädieschuhtechnik, 16. Aug. 2008.
49. N.A.S.A. TECH BRIEF B75-10303. *Lightweight Orthotic Braces*, 1975.
50. OTTO BOCK HEALTHCARE GMBH. MAM-Portal. MediaAsset-Management.
51. BATENI, H. und S.J. OLNEY. Effect of the Weight of Prosthetic Components on the Gait of Transtibial Amputees. *Journal of Prosthetics and Orthotics*, 2004, **16**(4), 113-120.
52. GAILEY, R.S., M.S. NASH, T.A. ATCHLEY, R.M. ZILMER, G.R. MOLINE-LITTLE, N. MORRIS-CRESSWELL und L.I. SIEBERT. The effects of prosthesis mass on metabolic cost of ambulation in non-vascular trans-tibial amputees. *Prosthetics and Orthotics International*, 1997, **21**(1), 9-16.
53. CURRENT, T.A., G.F. KOGLER und D.G. BARTH. Static structural testing of transtibial composite sockets. *Prosthetics and Orthotics International*, 1993, **23**, 113-122.
54. AL-KHAZRAJI, K., J. KADHIM und P.S. AHMED. Tensile and Fatigue Characteristics of Lower-Limb Prosthetic Socket Made from Composite Materials. In: A. ALI und F. CALISIR, Hg. *Proceedings of the 2012 international conference on industrial engineering and operations management*, 2012, S. 843-852.
55. ENKEL, E. und O. GASSMANN. Neue Ideenquellen erschließen - Die Chance von open Innovation. *Marketing Review St. Gallen*, 2009, (2), 6-11.
56. ENKEL, E., C. KAUSCH und O. GASSMANN. Managing the Risk of Customer Integration. *European Management Journal*, 2005, **23**(2), 203-213.
57. GASSMANN, O., C. KAUSCH und E. ENKEL. Einbeziehung des Kunden in einer frühen Phase des Innovationsprozesses. *Thexis*, 2005, **22**(2), 4.

58. AHRENS, G. *Das Erfassen und Handhaben von Produktanforderungen*. Dissertation. Berlin, 2000.
59. DONNA. *How To Improve Your Survey Email Inviations* [online], 2010. Verfügbar unter: <http://www.surveygizmo.com/survey-blog/how-to-improve-your-survey-email-invitations/>
60. COUPER, M.P., M.W. TRAUGOTT und M.J. LAMIAS. Web Survey Design and Administration. *Public Opinion Quaterly*, 2001, **65**, 230-253.
61. LANGKAMP, T. *Begleitschreiben und Interviewtechnik*. Refereat. Hamburg, 2005.
62. BERGER, C., R. BLAUTH, D. BOGER, C. BOLSTER, G. BURCHILL, W. DUMOUCHEL, F. POULIOT, R. RICHTER, A. RUBINOFF, D. SHEN, M. TIMKO und D. WALDEN. Kano's Methods for Understanding Customer-defined Quality. *Center for Quality of Management Journal*, 1993, **2**(4), 1-37.
63. HANDLBAUER, G., K. MATZLER, E. SAUERWEIN und M. STUMPF, Hg. *Perspektiven im strategischen Management. Festschrift anlässlich des 60. Geburtstages von Prof. Hans H. Hinterhuber*. Berlin: Walter de Gruyter, 1998. ISBN 3-11-016145-1.
64. FÜHRER, A. und R.-M. ZÜGER. *Projektmanagement - Management-Basiskompetenzen. Theoretische Grundlagen und Methoden mit Beispielen, Repetitionsfragen und Antworten*. 3. Auflage. Zürich: Compendio Bildungsmedien AG, 2010. ISBN 978-3-7155-9440-8.
65. MAK, A.F.T., M. ZHANG und D.A. BOONE. State-of-the-art research in lower-limb prosthetic biomechanics-socket interface: A review. *Journal of Rehabilitation Research & Development*, 2001, **38**(2), 161-174.
66. BELITZ, G. Auf dem Weg zum intelligenten Schaft? *HANDICAP*, 2010, (4), 140-145.
67. BOARD, W.J., G.M. STREET und C. CASPERS. A comparison of trans-tibial amputee suction and vacuum socket conditions. *Prosthetics and Orthotics International*, 2001, **25**, 202-209.

68. BEIL, T.L., G.M. STREET und S.J. COVEY. Interface pressures during ambulation using suction and vacuum-assisted prosthetic sockets. *Journal of Rehabilitation Research & Development*, 2002, **39**(6), 693-700.
69. GESCHKA, H. Kreativitätstechniken und Methoden der Ideenbewertung. In: T. SOMMERLATTE, G. BEYER und G. SEIDEL, Hg. *Innovationskultur und Ideenmanagement. Strategien und praktische Ansätze für mehr Wachstum*. Düsseldorf: Symposium, 2006, S. 217-249. ISBN 393660875X.
70. GESCHKA, H. Kreativitätstechniken. In: R. KÖHLER, H.-U. KÜPPER und A. PFINGSTEN, Hg. *Handwörterbuch der Betriebswirtschaft*. 6. Auflage. Stuttgart: Schäffer-Poeschel Verlag, 2007, S. 992-1005. ISBN 3791080512.
71. VDI-RICHTLINIE. 2221, *Methodik zum Entwickeln und Konstruieren technischer Systeme und Produkte*. 1993.
72. EVONIK RÖHM GMBH, 64293, DARMSTADT, DE. Funktionsmaterialien mit steuerbarer Viskosität. Erfinder: S. HILF, F. SCHMIDT, A. HENNIG, S. KRAUSE, C. BARNER-KOWOLLIK, A.J. INGLIS UND L. NEBHANI. Anmeldung: 16. Februar 2010.
73. EVONIK DEGUSSA GMBH, RELINGHAUSER STRAßE 1-11, 45128 ESSEN. Low Molecular weight products and the use thereof as reversible or permanent low-temperature crosslinking agent in diels-alder reactions. Erfinder: F. G. SCHMIDT, S. HILF, E. SPYROU, J. ZHOU, N. GUIMARD, C. BARNER-KOWOLLIK, K.K. ÖHLENSCHLÄGER UND A. HENNING. Anmeldung: 29. Juni 2012.
74. INHESTERN, M., F.G. SCHMIDT, L. ICKERT und S. REEMERS. Thermoreversible Polymernetzwerke für Faserverbundanwendungen. *Lightweight Design*, 2015, **8**(6), 26-31.
75. ADZIMA, B.J., H.A. AGUIRRE, C.J. KLOXIN, T.F. SCOTT und C.N. BOWMAN. Rheological and Chemical Analysis of Reverse Gelation in a Covalently Cross-Linked Diels–Alder Polymer Network [online]. *Macromolecules*, 2008, **41**(23), 9112-9117.
76. BUHLE, T. *Requirements Engineering and Management in Highly Regulated Environments - A Case Study of Developing a Requirements Concept for a Medical Device Manufacturer*. Diplomarbeit. Dresden, 2010.

77. OTTO BOCK HEALTHCARE GMBH. *Anforderungsliste. Project name: Miami*, 2014.
78. ARKEMA. *Technisches Datenblatt. RILSAMID® AMNO TLD*. Colombes, 2010.
79. CWFG MBH. *CAMPUS® Datenblatt* [online]. *RILSAMID® AMN O TLD - PA 12 Arkema*, 2012. Verfügbar unter:
<http://www.campusplastics.com/material/pdf/190950/RilsamidAMNOTLD?sLg=de>
80. ARKEMA. *ELIUM® 150. Technisches Datenblatt*, Oktober 2015.
81. ZIEROLD, K. *Konzeption zur material- und belastungsgerechten Preformkonstruktion für die Prothetik*. Interdisziplinäre Projektarbeit. Dresden, 30. Okt. 2015.
82. EHRENSTEIN, G.W., G. RIEDEL und P. TRAWIEL. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. München: Hanser, 1998. ISBN 3-446-21001-6.
83. FRICK, A. und C. STERN. *DSC-Prüfung in der Anwendung*. München: Hanser, 2006. ISBN 978-3-446-40563-9.
84. DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V., Hg. *DIN-Taschenbuch 18 Kunststoffe. Mechanische und thermische Eigenschaften Prüfnormen (Kunststoffe I)*. 10. Auflage. Berlin Wien Zürich: Beuth Verlag GmbH, 1997.
85. FARRAR, D.F. und J. ROSE. Rheological properties of PMMA bone cements during curing [online]. *Biomaterials*, 2001, **22**(22), 3005-3013.
86. BURGER, R.E. *Colormanagement. Konzepte, Begriffe, Systeme*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1997. Edition PAGE. ISBN 3642481779.
87. KILINC, E., S.A. ANTONSON, P.C. HARDIGAN und A. KESERCIOGLU. Resin cement color stability and its influence on the final shade of all-ceramics [online]. *Journal of Dentistry*, 2011, **39**, e30-e36.
88. DIN EN ISO. 10993-5, *Biologische Beurteilung von Medizinprodukten - Teil 5: Prüfungen auf In-vitro-Zytotoxizität*. 2009.
89. OTTO BOCK HEALTHCARE GMBH. *D-927. Biologische Bewertung von Medizinprodukten, speziell Produkten mit Kontakt zu intakter Haut*. Duderstadt, 24. Nov. 2014.

90. EUROPÄISCHE NORM. 2564, *Luft- und Raumfahrt - Kunststofffaser-Lamine - Bestimmung der Faser-, Harz- und Porenanteile*. 1998.
91. TORY CARBON FIBERS AMERICA, INC. *Technical Data Sheet Torayca® T300*.
92. TOHO TENAX EUROPE GMBH. *Produktprogramm und Eigenschaften für Tenax® HTS Filamentgarn*, 2011.
93. EUROPÄISCHE NORM. 14130, *Fibre-reinforced plastic composites Determination of apparent laminar shear strength by short-beam method*. 1997.
94. STEYER, M. Großserienfähige Prozesskette - vom thermoplastischen UD-Tape zum 3D-Bauteil. In: D. DRUMMER, Hg. *Thermoplastische Faserverbundkunststoffe*. München: Carl Hanser verlag, 2013, S. 173-180. ISBN 978-3-446-43864-4.
95. LÜTTGERT, K.E. und R. BONART. Untersuchung der Aushärtung von Epoxidharzen. *Colloid & Polymer Sci.*, 1976, **254**(3), 310-318.
96. OHYAMA, A. und Y. IMAI. Differential Scanning Calorimetric Study of Acrylic Resin Powders Used in Dentistry. *Dental Materials Journal*, 2000, **19**(4), 346-351.
97. LV, J., W. CHEN, L. CHEN, H. GAO, Y. TIAN und X. SUN, Hg. *Experimental study and theoretical analysis on decomposition mechanism of benzoyl peroxide*, 2013.
98. OTTO BOCK HEALTHCARE GMBH. Sicherheitsdatenblatt. 617P37 - Härterpulver für Orthocryl®-Harze, 10. Dez. 2013.
99. KOLTZENBURG, S., M. MASKOS und O. NUYKEN. *Polymere. Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. ISBN 978-3-642-34772-6.
100. KURZWEIL, P. *Chemie. Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. 10., überarb. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015. ISBN 978-3-658-08659-6.
101. GERSCHUTZ, M.J., M.L. HAYNES, D.M. NIXON und J.M. COLVIN. Tensile strength and impact resistance properties of materials used in prosthetic check sockets, copolymer sockets, and definitive laminated sockets. *Journal of Rehabilitation Research & Development*, 2011, **48**(8), 987-1004.

102. VAZQUEZ, B., S. DEB und W. BONFIELD. Optimization of benzoyl peroxide concentration in an experimental bone cement based on (poly) methyl methacrylat). *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, 1997, **8**(7), 455-460.
103. DOMININGHAUS, H., P. ELSNER, P. EYERER und T. HIRTH. *Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen*. 8., neu bearb. und erw. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. VDI-Buch. ISBN 9783642161728.
104. HAYES, M.D., A.R. SHAH und D.B. EDWARDS. *Fractography in Failure Analysis of Polymers*. Kidlington, Oxford, UK: William Andrew an imprint of Elsevier, 2015. PDL handbook series. ISBN 978-0-323-24272-1.
105. HUNTSMANN ADVANCED MATERIALS. *Technisches Datenblatt. Araldit® LY 5052 / Aradur® 5052**. The Woodlands, Texas, 2010.
106. YARAMENKO, D.A., A.N. SYTENKO, E.N. BAZHINA, A.I. KRASNOV und A.I. BORISOV. Prosthetic sockets of polymerized metal: materials, design, technology. *Prosthetics and Orthotics International*, 1987, **11**, 135-136.
107. LOBO, H. und J.V. BONILLA. *Handbook of Plastics Analysis*: Taylor & Francis, 2003. ISBN 9780824755737.
108. MENGES, G. *Werkstoffkunde der Kunststoffe*. Berlin: de Gruyter, 1970. Sammlung Göschen. 3002. ISBN 3110064758.
109. MALLICK, P.K. *Composites Engineering Handbook*: Taylor & Francis, 1997. ISBN 9780824793043.
110. CAMPBELL, F.C. *Structural Composite Materials*. Ohio: ASM International, 2010.
111. OTTO BOCK HEALTHCARE GMBH. Sicherheitsdatenblatt. 617P3 - Härter (HY 956), 28. Aug. 2014.
112. OTTO BOCK HEALTHCARE GMBH. Sicherheitsdatenblatt. 617H4 - Araldit®-D-Gießharz, 24. Sep. 2012, S. 1-10.
113. HASEGAWA, A., T. HAMANO, M. MIWA und S. NAGASAKA. A Method of Predicting Color Stability of Autopolymerizing Acrylic Resins Using Electron Spin Resonance. *Dental Materials Journal*, 1999, **18**(3), 207-2017.

114. KUNERT, A. *Farbmanagement in der Digitalfotografie*: mitp, 2006. ISBN 9783826616457.
115. WINTERMANTEL, E. und S.-W. HA. *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren*. 3., überarb. und erw. Aufl. Berlin: Springer, 2002. ISBN 3-540-41261-1.
116. PETROFSKY, J.S., M. BROWNE, M. JAMSHIDI, A. LIBO-ON und H. LEE. Can prosthetic limbs made too quickly cause kidney damage?: a pilot study [online]. *Physical Therapy Rehabilitation Science*, 2014, **3**(2), 119-124.
117. DIN. 65563, *Luft- und Raumfahrt Faserverstärkte Kunststoffe Bestimmung der interlaminaren Energiefreisetzungsrates*. 1992.
118. SEYLER, R.J. *Assignment of the Glass Transition*: ASTM, 1994. Nr. 1249. ISBN 9780803119956.
119. QIU, K., L. SHUI und X. FENG. Studies on radical polymerization of methyl methacrylate initiated with organic peroxide-amine systems. *Chinese Journal of Polymer Science*, 1984, **2**(1), 64-70.

Eidesstattliche Erklärungen

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Clausthal–Zellerfeld, den

Susann Kiele

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Clausthal–Zellerfeld, den

Susann Kiele

Lebenslauf

Name: Susann Kiele, geb. Hesse

Geburtsdatum/-ort: 02.05.1985, Nordhausen

Familienstand: verheiratet

Schulbildung:

1995 - 2003 Friedrich-Schiller-Gymnasium Bleicherode

Leistungskurse: Mathematik und Physik

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

2003 - 2009 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Studium des Bioingenieurwesens

Vertiefungsrichtung: Biomaterialien

Berufstätigkeit:

seit 2009 Otto Bock HealthCare GmbH

Werkstofftechnologin im Bereich Forschung und Entwicklung

Clausthal-Zellerfeld, den

Susann Kiele